

Pentafluorphenylamide -
Von interessanten Liganden in der Seltenerdmetallchemie zu
neuen Anionen in ionischen Flüssigkeiten

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Thomas Linder
aus Karlsruhe

Marburg/Lahn 2008

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
Als Dissertation am _____ angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. S. Dehnen

Tag der mündlichen Prüfung:

Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens endet nicht mit einem Schlusspunkt, sondern mit Fragezeichen.

Ein Plus an Wissen bedeutet ein Plus an Fragestellungen, und jede von ihnen wird immer wieder von neuen Fragestellungen abgelöst.

Hermann Hesse

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2005 bis Juni 2008 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in den Räumlichkeiten und unter Aufsicht von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer angefertigt.

Danksagung

Ich möchte mich zunächst bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die interessante und vielseitige Themenstellung bedanken. Ebenfalls bedanke ich mich für die große Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung derselben zugestand, wobei er jedoch stets für Diskussionen zur Verfügung stand. Außerdem bedanke ich mich für die zahlreichen Konferenzbesuche, die zur Bereicherung des Arbeitsalltags beigetragen haben.

Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen danke ich für das Übernehmen des Zweitgutachtens. Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling und Prof. Dr. Andreas Greiner danke ich dafür, dass sie sich als Prüfer zur Verfügung gestellt haben.

Ein Dank gebührt auch allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Sundermeyer. Während dieser drei Jahre herrschte immer ein gutes und freundschaftliches Arbeitsklima, was die Arbeit sehr erleichterte.

Im einzelnen möchte ich mich vor allem bei Nuri Cenap Abacılar für die vielen Diskussionen über Fußball und die Welt an sich bedanken, ebenso für die vielen Kurierdienste und gemeinsamen Frisörbesuche. Daniel Gaess danke ich für die vielen Gespräche über Chemie, Politik und das Leben an sich sowie für den treuen Fahrdienst. Alexander "Sascha" Petrov danke ich für die vielen guten Ideen zu meiner Chemie, Jan Döring für die Unterstützung bei Software und Hardwareproblemen aller Art. Bei Andreas Jacob bedanke ich mich für die gemeinsamen Fußballgespräche und das gute Zusammenleben in der WG. Irene Barth danke ich für die gute Versorgung mit absolutierten Lösungsmitteln und allen Arten von Verbrauchsgegenständen. Bei Michael Elfferding möchte ich mich für die ermunternden Desktopbilder als Untermalung zu kristallographischen Diskussionen bedanken. Marion Stricker danke ich für die vielen gemeinsamen Freizeitaktivitäten von Kochen bis Eislaufen und für die vielen Gespräche. Nina Hillesheim und Oliver Thomas danke ich für die sportliche Begleitung durch das letzte Jahr und zahlreiche sehr schmackhafte Abende zum Kalorienausgleich. Wolf Schorn danke ich für den richtigen Rhythmus und die Pommesgabel. Allen Vertiefern sei für ihren Einsatz und die geleisteten Beiträge zu dieser Arbeit gedankt. Darüber hinaus gilt mein Dank allen Teilnehmern am AK-Seminar in der Türkei für die schöne und äußerst lehrreiche Woche.

Explizit möchte ich mich bei Marion Stricker und Michael Elfferding für die guten Dienste bei der Korrektur dieses Manuskriptes bedanken.

Ein großer Dank gebührt den Mitarbeitern der Röntgenstrukturanalyse Frau Geiseler, Herrn Dr. Harms und Herrn Prof. Dr. Massa für die Hilfe bei allen kristallographischen Problemen und die gute Betreuung der Diffraktometer.

Dank gebührt auch den Mitarbeitern der NMR-Abteilung, vor allem Herrn Mbonimana für die Hilfe bei NMR-Messungen und der Durchführung temperaturabhängiger Messungen.

Ferner möchte ich mich bei den Mitarbeitern der massenspektrometrischen Abteilung, der IR-Abteilung und der Elementaranalytik für die zahlreichen durchgeführten Analysen bedanken. Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeitern der Chemikalien- und Glasausgabe sowie der Glas- und feinmechanischen Werkstatt für die Versorgung mit allem, was ein Doktorand zum Arbeiten braucht.

Ein Dank geht auch an Julia Getze und Norman Grabe für die Durchführung der GPC-Messungen. Darüber hinaus möchte ich mich bei Prof. Dr. Greiner für die Nutzungsmöglichkeit der DSC- und TGA- Geräte bedanken sowie bei Frau Gerlach für ihre Hilfe bei deren Bedienung.

Till Frömling aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Roling danke ich für die Durchführung der elektrochemischen Messungen.

Ich bedanke mich bei Herrn Schäfer und Prof. Dr. Reichardt für die Bereitstellung des solvatochromen Farbstoffs und Hilfe bei den UV/VIS-Messungen. Ebenfalls geht ein Dank an Ralf Lungwitz und Prof. Dr. Spange für die Bereitstellung ihrer Farbstoffe.

Mein Dank gilt auch meinen Freunden und Studienkollegen, die mich durch alle Höhen und Tiefen des Studiums und der Doktorarbeit begleitet haben.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich immer unterstützt hat. Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglicht haben und mir immer mit aufmunternden Worten zur Seite standen.

Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Thomas Linder
Geburtsdatum:	15. Februar 1980
Geburtsort:	Karlsruhe
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulbildung:

08/1986 - 07/1990	Nordschule Neureut (Grundschule)
08/1990 - 06/1999	Gymnasium Neureut

Wehrdienst:

07/1999 - 04/2000	2./ ABC-Abwehrbataillon 750 in Bruchsal
-------------------	---

Studium:

05/2000 - 11/2004	Studiengang Chemie (Diplom) an der Universität Karlsruhe (TH)
Seit 01/2005	Promotionsstudium Chemie an der Philipps-Universität Marburg

Abgelegte Prüfungen:

06/1999	Abitur am Gymnasium Neureut (Gesamtnote: 1.2)
04/2002	Vordiplom an der Universität Karlsruhe (Gesamtnote: 1.3)
11/2004	Diplom an der Universität Karlsruhe (Gesamtnote: 1.1) Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Herrn Priv. Doz. Dr. U. Radius; Thema: "Neuartige Komplexe des Eisen und Cobalt mit <i>N</i> -heterozyklischen Carbenen"

Arbeitstätigkeit:

11/2001 - 04/2002 und

09/2002 - 10/2002

Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für
Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe
Lehrstuhl für Physikalische Chemie mikroskopischer
Systeme; Arbeitsgruppe Prof. Dr. Kappes

08/2003 - 11/2003

Praktikum bei der Firma H. C. Starck GmbH
Leverkusen, Forschung

seit 02/2005

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Anorganische Chemie der Philipps-Universität Marburg;
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Sundermeyer

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Patent:

- J. Sundermeyer, T. Linder, "Preparation of imidazolium hydrophobic ionic liquids", Internationales Patent **2007**, 46 Seiten, WO 2007131498 A2 20071122.

Vorträge:

- T. Linder, J. Sundermeyer, "New Hydrophobic Ionic Liquids Based on Pentafluorophenylimides", Symposium des DFG SPP 1191, Bamberg, 31.05.2007.
- T. Linder, J. Sundermeyer, "Pentafluorophenylamide - von interessanten Liganden in der Seltenerdchemie zu neuen Anionen für hydrophobe ionische Flüssigkeiten", Anorganisch-chemisches Kolloquium, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Marburg, 11.02.2008.

Posterbeiträge:

- T. Linder, A. Petrov, K. Rufanov, J. Sundermeyer, "Neue Constrained-Geometry Chelatligand-Konzepte in der metallorganischen Chemie der Seltenerdmetalle", GDCh Jahrestagung 2005, Düsseldorf, 11.09.2005 - 14.09.2005.
- T. Linder, J. Sundermeyer, "Pentafluorophenylamido-Complexes of the Rare Earth Metals", Tage der seltenen Erden/ Terrae Rarae 2006, Oldenburg, 29.11.2006 - 02.12.2006.
- T. Linder, M. Stricker, J. Sundermeyer, "Design of Catalytic Ionic Liquids for Oxidation Catalysis", Symposium des DFG SPP 1191, Bamberg, 30.05.2007 - 01.05.2007.
- T. Linder, J. Sundermeyer, "Neue hydrophobe ionische Flüssigkeiten auf Basis von Pentafluorophenylimiden", GDCh Wissenschaftsforum 2007, Ulm, 16.09.2007 - 19.09.2007.
- T. Linder, J. Sundermeyer, "Pentafluorophenylamido Complexes of the Rare Earth Metals", Tage der seltenen Erden/ Terrae Rarae 2007, Bonn-Röttgen, 29.11.2007 - 01.12.2007.
- T. Linder, J. Sundermeyer, "New Hydrophobic Ionic Liquids Based on Pentafluorophenylimido Anions", Jahrestreffen des DFG SPP 1191, Bamberg, 12.12.2007 - 14.12.2007.

Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
AHA	asymmetrische Hydroaminierung
Ar	Aryl
BINAF	<i>N,N'</i> -Bis(pentafluorphenyl)-1,1'-bi(2-naphthylamid)dianion
BMIM	1-Butyl-2-methylimidazoliumion
BMMIm	1-Butyl-3-methyl-2-methylenimidazolin
BMMIM	1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumion
BTFSI	Bis(trifluormethyl)sulfonimid
ⁿ Bu	<i>n</i> Butyl
^t Bu	<i>tert</i> Butyl
Bz	Benzyl
CL	ϵ -Caprolacton
COSY	Korrelations-Spektroskopie
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
DC	Dünnschicht-Chromatographie
BPFPA	Bis(pentafluorphenyl)amidation, Dekafuordiphenylamidation
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ee	Enantiomerenüberschuss (engl. <i>enantiomeric excess</i>)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EMMIM	1-Ethyl-3-methyl-2-methylenimidazolin
EMMIM	1-Ethyl-2,3-dimethylimidazoliumion
ESI	Elektrospray-Ionisation
eq.	Äquivalente
Et	Ethyl
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
IL	ionische Flüssigkeit (engl. <i>ionic liquid</i>)
IR	Infrarot
L	neutraler Ligand

LA	Dilactid
LM	Lösungsmittel
M	Metall
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
NMR	Magnetische Kernresonanzspektroskopie
OAc	Acetat
OMMIm	1-Octyl-3-methyl-2-methylenimidazolin
OMMIM	1-Octyl-2,3-dimethylimidazoliumion
PCL	Poly- ϵ -Caprolacton
PD	Polydispersität
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Py	Pyridin
PFNFSA	<i>N</i> -Pentafluorphenylnonafluorbutylsulfonamid
PFNFSI	<i>N</i> -Pentafluorphenylnonafluorbutylsulfonimidanion
PFTFSA	<i>N</i> -Pentafluorphenyltrifluormethylsulfonamid
PFTFSI	<i>N</i> -Pentafluorphenyltrifluormethylsulfonimidanion
ⁱ Pr	<i>iso</i> Propyl
ⁱ Pr ₂ IM	1,3-Diisopropylimidazoliumion
R	Organylrest (auch Wasserstoff)
RT	Raumtemperatur
RTIL	bei Raumtemperatur flüssige IL (engl. <i>room temperature ionic liquid</i>)
Smp.	Schmelzpunkt
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TOF	<i>turn-over frequency</i>
VL	δ -Valerolacton
WCA	schwach koordinierendes Anion (engl. <i>weakly coordinating anion</i>)
X	anionischer Ligand
Zers.	Zersetzungspunkt

Verzeichnis der neuen Verbindungen:

1. [Na(BPFPA)]
2. [Na₂(THF)₄(*rac*)-BINAF]
3. PFTFSA
4. [H₃O][PFTFSI]
5. PFNFSA
6. ([H₃O][PFNFESI])₂ · Et₂O
7. [Na(OEt₂)₄][Y(BPFPA)₄]
8. Na[Y(BPFPA)₄]
9. [(BPFPA)₃Y(THF)]
10. [(BPFPA)₃La(THF)₂]
11. [(BPFPA)₃Ce(THF)₂]
12. [(BPFPA)₂Y(N(SiMe₃)₂)(DME)]
13. [(BPFPA)₂La(N(SiMe₃)₂)(DME)]
14. [(BPFPA)₂Ce(N(SiMe₃)₂)(DME)]
15. [(BPFPA)₂Sm(N(SiMe₃)₂)(DME)]
16. [(R)-(BINAF)Sc(N(SiMe₃)₂)(DME)]
17. [(R)-(BINAF)Y(N(SiMe₃)₂)(DME)]
18. [(R)-(BINAF)La(N(SiMe₃)₂)(DME)]
19. [(R)-(BINAF)Ce(N(SiMe₃)₂)(DME)]
20. [(R)-(BINAF)Sm(N(SiMe₃)₂)(DME)]
21. [(R)-(BINAF)Lu(N(SiMe₃)₂)(DME)]
22. [(R)-(BINAF)Y(N(SiMe₃)₂)(THF)]
23. [(*rac*)-(BINAF)Y(CH₂SiMe₃)(THF)₂]
24. [(BPFPA)₂Ca(THF)₂]
25. [(BPFPA)₂Ba(THF)₄]
26. [(BPFPA)₂Eu(THF)₄]
27. [Li(BPFPA)]
28. [Li(PFTFSI)]
29. [Li(PFNFSI)]
30. [Li(PFNFSI)(THF)₂]
31. EMMIm
32. BMMIm
33. OMMIm
34. [ⁱPr₂IM][BPFPA]
35. [ⁱPr₂IM][PFTFSI]
36. [ⁱPr₂IM][PFNFESI]
37. [BMIM][BPFPA]
38. [BMIM][PFTFSI]
39. [BMIM][PFNFESI]
40. [EMMIM][BPFPA]
41. [EMMIM][PFTFSI]
42. [EMMIM][PFNFESI]
43. [BMMIM][BPFPA]
44. [BMMIM][PFTFSI]
45. [BMMIM][PFNFESI]
46. [OMMIM][BPFPA]
47. [OMMIM][PFTFSI]
48. [OMMIM][PFNFESI]
49. [Bu₃PMe][BPFPA]
50. [Bu₃PMe][PFTFSI]
51. [Bu₃PMe][PFNFESI]

Inhaltsverzeichnis

Kapitel I - Pentafluorphenylamine und -amide

1.	Einleitung	2
1.1.	Pentafluorphenylamidoliganden in der anorganischen Chemie	2
1.1.1.	Allgemeine Vorbemerkungen	2
1.1.2.	Metallkomplexe mit Pentafluorphenylamidoliganden	3
1.1.3.	Metallkomplexe mit dem Bis(pentafluorphenyl)amidoliganden	5
1.2.	Perfluoralkylsulfonimidliganden in der anorganischen Chemie	7
1.2.1.	Allgemeine Vorbemerkungen	7
1.2.2.	Bis(trifluormethylsulfonyl)imide in der anorganischen Chemie	8
2.	Aufgabenstellung	10
3.	Diskussion der Ergebnisse	11
3.1.	Bis(pentafluorphenyl)amin	11
3.1.1.	Synthese von Bis(pentafluorphenyl)amin	11
3.1.2.	Struktur von BPFPA-H im Festkörper	11
3.1.3.	Synthese und Struktur von [Na(BPFPA)]	13
3.2.	<i>N,N'</i> -Bis(pentafluorphenyl)-1,1'-bi(2-naphthylamin)	14
3.2.1.	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(pentafluorphenyl)-1,1'-bi(2-naphthylamin)	14
3.2.2.	Synthese des Natriumsalzes [Na ₂ (THF) ₄ (<i>rac</i>)-BINAF]	14
3.2.3.	Struktur von [Na ₂ (THF) ₄ (<i>rac</i>)-BINAF] im Festkörper	15
3.3.	<i>N</i> -Pentafluorphenyltrifluormethylsulfonylamid	18
3.3.1.	Synthese von <i>N</i> -Pentafluorphenyltrifluormethylsulfonylamid	18
3.3.2.	Struktur von <i>N</i> -Pentafluorphenyltrifluormethylsulfonylamid	19
3.3.3.	Struktur von [H ₃ O][PFTFSI]	21
3.4.	<i>N</i> -Pentafluorphenylnonafluorbutylsulfonylamid	22
3.4.1.	Synthese von <i>N</i> -Pentafluorphenylnonafluorbutylsulfonylamid	22
3.4.2.	Struktur von ([H ₃ O][PFNFSI]) ₂ ·Et ₂ O	23
3.5.	Zusammenfassung	25

Kapitel II - Seltenerdmetall(III)-Komplexe mit Pentafluorphenyl-amidoliganden

1.	Einleitung	30
1.1.	Seltenerdmetallkomplexe	30
1.1.1.	Allgemeine Eigenschaften von Seltenerdmetallkomplexen	30
1.1.2.	Ligandentypen in der katalytischen Seltenerdchemie	31
1.2.	Katalytische Reaktionen mit Seltenerdmetallkomplexen	34
1.2.1.	Katalytische Hydroaminierung von Alkenen	34
1.2.2.	Ring-öffnende Polymerisation von zyklischen Estern	41
2.	Aufgabenstellung	44
3.	Ergebnisse und Diskussion	45
3.1.	Seltenerdmetallkomplexe mit dem Bis(pentafluorphenyl)amidoliganden	45
3.1.1.	Darstellung von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Bis(pentafluorphenyl)amidoliganden durch Salzmetathesereaktionen	45
3.1.2.	Umsetzungen von Bis(pentafluorphenyl)amin mit Seltenerdmetall-trisalkylverbindungen	59
3.1.3.	Umsetzungen von Bis(pentafluorphenyl)amin mit Seltenerdmetall-tris(bis(trimethylsilyl)amiden)	62
3.2.	Seltenerdmetallkomplexe mit dem <i>N,N'</i> -Bis(pentafluorphenyl)-1,1'-bi(2-naphthylamido)-Liganden	75
3.2.1.	Umsetzungen von <i>N,N'</i> -Bis(pentafluorphenyl)-1,1'-bi(2-naphthylamin) mit Seltenerdmetalltris(bis(trimethylsilyl)amiden) in DME	75
3.2.2.	Darstellung und Charakterisierung der Verbindung [(<i>R</i>)-(BINAF)Y(N(SiMe ₃) ₂)(THF)]	93
3.2.3.	Darstellung und Charakterisierung der Verbindung [(<i>rac</i>)-(BINAF)Y(CH ₂ SiMe ₃)(THF) ₂]	98
3.3.	Reaktivität der Pentafluorphenylamidverbindungen	99
3.3.1.	Reaktivität der Verbindungen gegenüber Silylamid-verdrängenden Reagentien	99
3.3.2.	Test der erhaltenen Verbindungen in der katalytischen Hydroaminierung von terminaler Aminoalkene	103
3.3.3.	Test der erhaltenen Verbindungen in der katalytischen Ring-öffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton	107

Kapitel III - Erdalkalimetall- und Seltenerdmetall(II)-Komplexe mit Pentafluorphenylamidoliganden

1.	Einleitung	112
1.1.	Erdalkalimetalle im Kontext der organischen Katalyse	112
1.1.1.	Amidkomplexe der schwereren Erdalkalimetalle	112
1.1.2.	Katalytische Eigenschaften von Erdalkalimetallkomplexen	114
1.2.	Komplexverbindungen der zweiwertigen Seltenerdmetalle	116
1.2.1.	Amidoverbindungen der zweiwertigen Seltenerdmetalle	116
1.2.2.	Katalytische Aktivität von Metallkomplexen der zweiwertigen Seltenerdmetalle	117
2.	Ergebnisse und Diskussion	118
2.1.	Bis(pentafluorphenyl)amidkomplexe der Erdalkalimetalle	118
2.1.1.	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Ca}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_2]$	118
2.1.2.	Versuch zur Darstellung von $[\text{Sr}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_x]$	120
2.1.3.	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Ba}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_4]$	121
2.2.	Versuche zur Darstellung von Bis(pentafluorphenyl)amidverbindungen der zweiwertigen Seltenerdmetalle	124
2.2.1.	Versuche zur Darstellung der BPFPA-Verbindungen des Samarium und Ytterbium	124
2.2.2.	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Eu}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_4]$	124
2.3.	Untersuchung der Bis(pentafluorphenyl)amidverbindungen der Erdalkalimetalle und des Europium in der Ring-öffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton	127

Kapitel IV - Pentafluorphenyl-amide für elektrochemische Anwendungen

1.	Einleitung	132
1.1.	Allgemeine Vorbemerkungen zum Thema Energiespeicherung	132
1.1.1.	Nachhaltigkeit	132
1.1.2.	Energiespeichermedien	132
1.1.3.	Lithium-Ionen-Akkumulatoren	133
1.1.4.	Probleme und Gefahren von Lithium-Ionen-Akkumulatoren	135
1.2.	Lithiumsalze in der Batterieforschung	135
1.2.1.	Traditionelle Systeme	135

1.2.2.	Neuere Entwicklungen	138
1.3.	Elektrolytlösungsmittel.....	140
1.3.1.	Klassische Systeme	140
1.3.2.	Lithium-Ionen-Akkumulatoren mit ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt.....	141
1.4.	Ionische Flüssigkeiten	143
1.4.1.	Historische Entwicklung von Ionischen Flüssigkeiten	143
1.4.2.	Synthese und Reinigung ionischer Flüssigkeiten	145
1.4.3.	Eigenschaften von ionischer Flüssigkeiten	147
2.	Ergebnisse und Diskussion.....	152
2.1.	Neue Lithiumpentafluorphenylamide und -imide	152
2.1.1.	Lithiumbis(pentafluorphenyl)imid	152
2.1.2.	Lithium- <i>N</i> -pentafluorphenyltrifluormethylsulfonimid [Li(PFTFSI)] und Lithium- <i>N</i> -pentafluorphenylnonafluorbutylsulfonimid [Li(PFNFSI)]	158
2.1.3.	Zusammenfassung	165
2.2.	Neue ILs mit Pentafluorphenylamido- und -imido-Anionen	166
2.2.1.	Synthesestrategie und Vorläufersubstanzen	166
2.2.2.	Synthese und Reinigung neuer hydrophober ILs	169
2.2.3.	Neue ILs mit dem 1,3-Diisopropylimidazoliumkation [<i>i</i> Pr ₂ IM] ⁺	170
2.2.4.	Neue ILs mit dem 1-Butyl-3-methylimidazoliumkation [BMIM] ⁺	173
2.2.5.	Neue ILs mit 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumkationen.....	179
2.2.6.	Neue ILs mit Triphenylmethylphosphonium- und Tributylmethylphosphoniumkation	191
2.2.7.	Zusammenfassung	193

Kapitel V - Experimenteller Teil

1.	Allgemeine Arbeitstechniken	196
1.1.	Spektroskopische und analytische Methoden.....	196
1.2.	Ausgangsverbindungen	199
1.3.	Darstellung von Verbindungen nach leicht modifizierten Literaturvorschriften ...	199
1.4.	Darstellung der neuen Substanzen.....	202

Kapitel VI - Kristallographischer Anhang

1.1.	Allgemeine Vorbemerkungen zu Datensammlung und Verfeinerung	240
1.2.	Kristallstrukturen selbst synthetisierter Verbindungen	241
1.3.	Kristallstrukturuntersuchungen von nicht selbst synthetisierten Verbindungen	295

Zusammenfassung

Literaturanhang

Kapitel I

Pentafluorphenylamine und -amide

1. Einleitung

1.1. Pentafluorphenylamidoliganden in der anorganischen Chemie

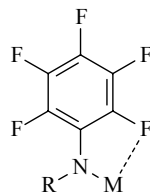
1.1.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Amidometallverbindungen existieren für praktisch alle Metalle. Nach den ersten Untersuchungen zu Amidoverbindungen in den 1960er und 1970er Jahren, stagnierte das Interesse an dieser Verbindungsklasse ab Mitte der 1970er Jahre. Seit diesem Zeitpunkt beschäftigte sich die Forschung intensiver mit Cyclopentadienyl(Cp-)verbindungen. Erst ab dem Ende der 1980er Jahre kam es zu einer Renaissance der Amidometallchemie, wobei hier die Suche nach Analogien im Reaktivitätsmustern von Cp- und Amidokomplexen im Mittelpunkt stand. Der Vorteil von Amidoliganden gegenüber anderen σ - und π -Donorliganden wie Alkoxy- und Cp-liganden liegt darin begründet, dass sie zwei organische Reste tragen können, welche eine größere Variation der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden und damit auch der daraus resultierenden Komplexe erlauben.^[1]

Es hat sich gezeigt, dass sich "harte" Amidoliganden vor allem zur Stabilisierung "harter" elektronenarmer Metallfragmente eignen.^[2] Dies liegt vor allem daran, dass das zusätzliche freie Elektronenpaar am Stickstoffatom die M-N-Bindung über eine zusätzliche π -Bindung stabilisieren kann. Einen guten Überblick über die Renaissance der Chemie von Amidokomplexen elektronenarmer Metallzentren gibt ein Übersichtsartikel von *Kempe*.^[1]

Während die meisten eingesetzten Amidoliganden elektronenschiebende Alkyl- oder Arylsubstituenten besitzen, gibt es relativ wenige Beispiele für Amidokomplexe mit elektronenziehenden Substituenten. Hierbei sind vor allem Verbindungen mit dem Bistrimethylsilylamidoliganden zu nennen, in welchem die Trimethylsilylgruppe als elektronenziehender Substituent die anionische Ladung am Stickstoffatom stabilisiert. Als elektronenziehende Gruppe bietet sich unter anderem der Pentafluorphenylsubstituent an, da die Fluoratome auf Grund ihrer hohen Elektronegativität dieser Baugruppe einen -I und -M-Effekt verleihen, der die anionische Ladung des Stickstoffatoms stabilisiert. Daraus resultiert eine sehr geringe Stickstoffbasizität und damit einhergehend ein stark Lewis-saures Metallzentrum. Darüber hinaus ist dieser Substituent sterisch relativ anspruchsvoll, was bei der Synthese monomerer Komplexe ebenfalls von Vorteil ist. Der lipophile Rest verleiht den Metallkomplexen eine gute Löslichkeit, während die Planarität des Phenylringes gute Kristallisationseigenschaften bewirkt. Ein letztes Merkmal, welches den Pentafluorphenylrest

zu einem interessanten Substituenten macht, ist die Fähigkeit, das Lewis-saure Metallatom über Metall-Fluor-Wechselwirkungen zu stabilisieren. Hierbei koordinieren insbesondere die *ortho*-Fluoratome des Pentafluorphenylrestes mit ihren freien Elektronenpaaren gemäß Schema 1 an das Metallatom.



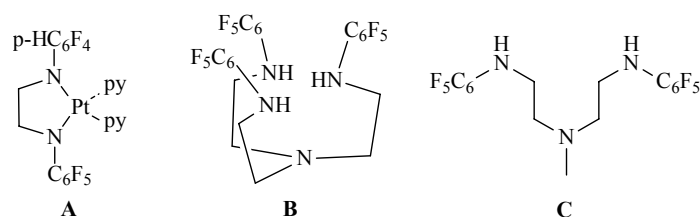
Schema 1: Stabilisierung eines Metallatoms durch einen *o*-Fluorkontakt.

Da diese Donor-Akzeptor-Wechselwirkung jedoch recht labil ist, kann sie durch bessere Donormoleküle aufgebrochen werden. Daher könnte davon gesprochen werden, dass der Pentafluorphenylrest eine weitere Koordinationsstelle am Metallatom maskiert, was möglicherweise für katalytische Anwendungen interessant sein könnte.

1.1.2. Metallkomplexe mit Pentafluorphenylamidoliganden

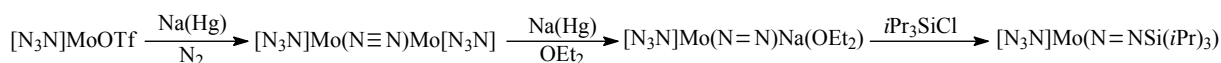
Es existieren eine Reihe von Metallkomplexen mit Pentafluorphenylamidoliganden. Einige ausgewählte Vertreter sollen hier exemplarisch vorgestellt werden.

So berichteten *Deacon et al.* in einer Reihe von Arbeiten über Platin(II)pentafluorphenylamide, die als anti-Krebsmittel dienen sollten.^[3] Ein Beispiel für einen solchen Komplex ist in Schema 2 **A** dargestellt.



Schema 2: *Deacons* Platin-Komplex (**A**) und die von *Schrock* entwickelten Liganden [N₃N] (**B**) und [N₂NMe] (**C**).

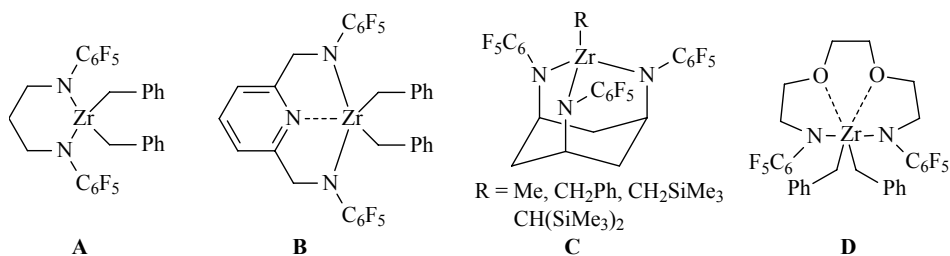
Vor allem in der Arbeitsgruppe von *Schrock* wurden zahlreiche Verbindungen mit einem tridentaten, vom TREN-Liganden abgeleiteten, Pentafluorphenylamidoliganden **B** synthetisiert. Dieser trianionische Tripod-Ligand wurde mit einer großen Zahl von Übergangsmetallen (Ti, V, Ta, Mo, W, Re, Mn, Fe) kombiniert.^[4, 5, 6, 7, 8, 9] Prominent ist hierbei die Fähigkeit der Molybdänverbindung, unter reduktiven Bedingungen Distickstoff zu fixieren und für Folgereaktionen zugänglich zu machen (Schema 3).^[4]



Schema 3: Distickstoffaktivierung mit einem Pentafluorphenylamidomolybdänkomplex.

Daneben wurde ebenfalls in der Arbeitsgruppe von *Schrock* ein dianionischer Ligand **C** entwickelt, mit welchem entsprechende Mo-, W- und Re-Verbindungen synthetisiert werden konnten.^[10]

Speziell in Hinblick auf die Polymerisationskatalyse wurden eine Reihe von Zirkoniumverbindungen mit aliphatischen Pentafluorphenylamiden synthetisiert. Hier sind die Arbeiten von *Kol*,^[11] *Tilley*^[12] und *Berg*^[13, 14] zu nennen. Die von ihnen untersuchten Verbindungen sind in Schema 4 abgebildet.



Schema 4: Zirkoniumpentafluorphenylamidkomplexe der Arbeitsgruppen *Kol* (**A**, **B**), *Tilley* (**C**) und *Berg* (**D**).

Vor kurzem berichteten *Stephan et al.* über Aluminiumkomplexe mit einem "Butyl-substituierten Pentafluorphenylamidoliganden."^[15] *Watkin et al.* synthetisierten die ersten f-Metallverbindungen, so etwa einen Samariumkomplex mit drei *N*-Trimethylsilylpentafluorphenylamidoliganden.^[16]

Neben Pentafluorphenylamiden mit einem weiteren aliphatischen *N*-Substituenten existieren auch Berichte über Komplexverbindungen mit einem weiteren aromatischen *N*-Substituenten. Hier ist vor allem das *ortho*-Pyridyl-substituierte Pentafluorphenylamin (PFAP) zu nennen. Erstmals wurde dieser Ligand in einer Reihe von Arbeiten der Arbeitsgruppe von *Bear* bei den d-elektronenreichen Übergangsmetallen Ru und Rh eingesetzt.^[17, 18, 19, 20, 21, 22] In der eigenen Arbeitsgruppe wurde die Chemie dieses Liganden auch auf Aluminium, Samarium und die d-elektronenarmen Übergangsmetalle Y, Ti, Zr und V ausgeweitet.^[23] Zwei ausgewählte Beispiele sind in Abbildung 1 gezeigt.

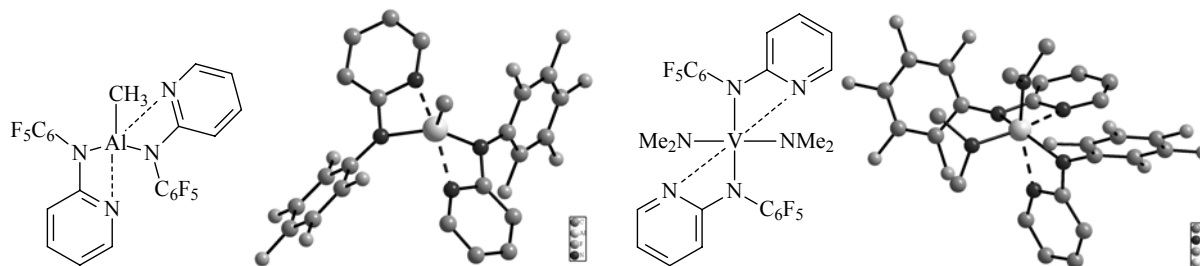


Abbildung 1: Molekülstrukturen der Verbindungen $[(\text{PFAP})_2\text{AlMe}]$ und $[(\text{PFAP})\text{V}(\text{NMe}_2)_2]$.

Daneben wurden im eigenen Arbeitskreis weitere Liganden mit aromatischen Pentafluorphenylamiden synthetisiert und einige davon mit Elementen der Gruppe 4 umgesetzt. Ein Beispiel hierfür ist ein vom Binaphthyldiamin abgeleiteter Ligand, bei dem beide Stickstoffatome jeweils eine Pentafluorphenylgruppe tragen (BINAF), welcher auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Der entsprechende Titanbis(dimethylamid)komplex [(R)-(BINAF)Ti(NMe₂)₂] ist in Abbildung 2 dargestellt.^[24]

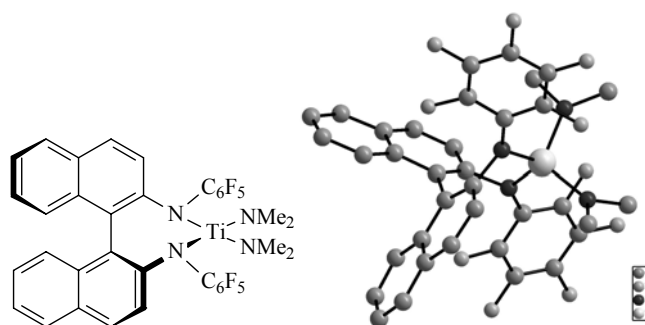


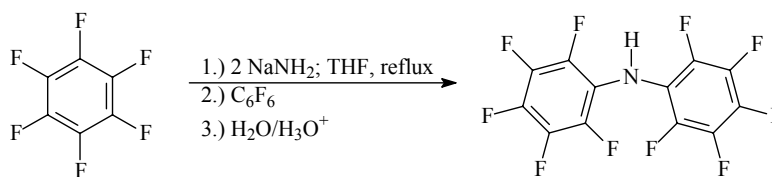
Abbildung 2: Molekülstruktur von [(R)-(BINAF)Ti(NMe₂)₂].

Daneben existieren einige Arbeiten, die sich mit dem Bis(pentafluorphenyl)-amidoliganden beschäftigen. Da dieser Ligand in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde, wird im Folgenden Kapitel näher auf ihn eingegangen.

1.1.3. Metallkomplexe mit dem Bis(pentafluorphenyl)amidoliganden

Die Einführung stark elektronenziehender C₆F₅-Substituenten am Stickstoff führt zu einer deutlichen Erhöhung der Gruppenelektro negativität dieses N-Donor-Liganden. Daher ist es für die Darstellung stark elektronenziehender, wenig basischer Amidoliganden attraktiv, an das Stickstoffatom zwei elektronenziehende Reste anzubringen. Der daraus resultierende Bis(pentafluorphenyl)amidoligand (BPFPA) besitzt außerdem einen relativ hohen sterischen Anspruch und ist damit in der Lage, ein Metallatom abzuschirmen.

Das zugehörige Amin (BPFPA-H) wurde erstmals im Jahre 1960 dargestellt. Die hierbei verwendete Synthesemethode, die Umsetzung von Pentafluoranilin mit Natriumamid und Hexafluorbenzol in flüssigem Ammoniak, lieferte das gewünschte Produkt nur in schlechten Ausbeuten (2%).^[25] Vier Jahre später wurde erstmals eine praktikable Synthese von BPFPA-H vorgestellt. Durch Umsetzung von Pentafluoranilin mit Hexafluorbenzol und zwei Äquivalenten Natriumhydrid in siedendem Ether konnte die gewünschte Verbindung in guter Ausbeute (64%) dargestellt werden.^[26] Die bis heute beste Methode zur Darstellung von BPFPA-H wurde im Jahr 1971 von *Koppang* berichtet. Sie beruht auf der Umsetzung von Hexafluorbenzol mit Natriumamid in THF gemäß Schema 5.^[27]



Schema 5: Darstellung von BPFPA-H.

Die außergewöhnliche N-H-Acidität der Verbindung wurde eingehend untersucht. Die Verbindung besitzt in DMSO einen pK_s -Wert von 12.6.^[28] Darüber hinaus wurde die Gasphasenacidität der Verbindung durch FT-ICR-Spektroskopie bestimmt, wobei für die Dissoziationsreaktion eine freie Enthalpie ΔG_{acid} von 316.5 kcal/mol gefunden wurde (F_3CCOOH : $\Delta G_{\text{acid}} = 316.3$ kcal/mol).^[29]

Trotz der bemerkenswerten Eigenschaften dieser Verbindung dauerte es recht lange, bis diese Verbindung in der Komplexchemie eingesetzt wurde. Die ersten Berichte über Metallkomplexe mit dem BPFPA-Liganden finden sich in einem Patent von *Watkin et al.* aus dem Jahr 1998.^[30] Darin wird die Synthese von $[(BPFPA)_2Zr(CH_2Ph)_2]$ und $[(\eta^6\text{-Tol})Nd(BPFPA)_3]$ sowie deren Aktivität in der Olefinpolymerisation beschrieben. Allerdings werden keine analytischen Daten der beiden Verbindungen angegeben. Von den gleichen Autoren wurde ein Jahr später in einem Artikel nochmals über die entsprechende Neodymverbindung berichtet und auch analytische Daten sowie eine Kristallstrukturanalyse der Verbindung präsentiert. Im eigenen Arbeitskreis gelang später die Synthese der analogen Samariumverbindung,^[23] die Molekülstruktur ist in Abbildung 3 gezeigt.

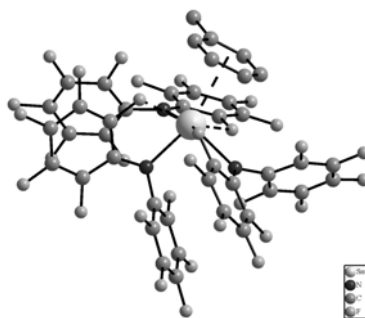


Abbildung 3: Struktur von $[(\eta^6\text{-Tol})Sm(BPFPA)_3]$ im Kristall.

Der extrem Lewis-acide Charakter des Metallzentrums zeigt sich in der ungewöhnlichen η^6 -Koordination des Toluolmoleküls. Darüber hinaus konnte eine Verbindung der Zusammensetzung $[(BPFPA)Sm(N(SiMe_3)_2)_2]$ dargestellt und charakterisiert werden.^[23]

Weitere Publikationen über Verbindungen mit dem BPFPA-Liganden stammen wiederum aus der Arbeitsgruppe von *Watkin*. Sie berichtete im Jahre 2003 über eine Reihe

von Verbindungen mit Übergangsmetallen, die durch Salzmetathesereaktionen hergestellt wurden. So bildeten die d-elektronenreichen Übergangsmetalle Eisen und Cobalt die neutralen Verbindungen $[(\text{BPFPA})_2\text{Fe}(\text{THF})_2]$ und $[(\text{BPFPA})_2\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$. Dagegen konnten für die d-elektronenarmen Übergangsmetalle die At-Komplexe $[\text{Na}(\text{THF})_4][\text{Ti}(\text{BPFPA})_4]$, $[\text{K}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2][\text{ZrCl}_2(\text{BPFPA})_2]$ und $\text{K}[\text{VCl}(\text{BPFPA})_3]$ isoliert werden.^[31] Die zur Metathese eingesetzten Natrium- und Kalium-Salze wurden hierbei weder isoliert noch charakterisiert. Im eigenen Arbeitskreis gelang die Charakterisierung des Kaliumsalzes $[(\text{BPFPA})\text{K}(\text{DME})]$ sowie eines Magnesiumsalzes und zweier Lithiumsalze.^[23, 32, 33] Auf die Li-Salze wird an anderer Stelle nochmals im Detail eingegangen. Nicht-ionische Verbindungen des Titan, Zirkonium und Vanadium konnten durch Salzmetathese oder durch Amidolysereaktionen erhalten werden.^[23, 34]

Neben Verbindungen der d- und f-Block-Metalle existieren Berichte über BPFPA-Verbindungen der Hauptgruppenelemente. So sind Verbindungen des Indium, Antimon,^[32] Blei und Zinn bekannt.^[24]

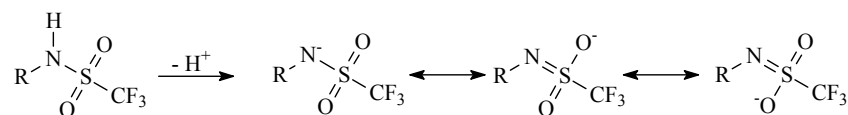
Weiterhin findet man Berichte über Aluminiumverbindungen mit BPFPA-Liganden. So konnte in der eigenen Arbeitsgruppe unter anderem die sehr starke Lewissäure $[\text{Al}(\text{BPFPA})_3]$ synthetisiert und in eine Reihe von Folgeverbindungen überführt werden.^[23, 24] Darüber hinaus existiert ein Artikel aus der Arbeitsgruppe von *Stephan*, der die Synthese von $[(\text{BPFPA})\text{AlH}_2\cdot\text{NEtMe}_2]$ und $[(\text{BPFPA})_2\text{AlH}\cdot\text{NEtMe}_2]$ beschreibt.^[35]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nur relativ wenige Amidometallverbindungen mit diesem Liganden existieren, obwohl das Amin BPFPA-H schon lange bekannt ist.

1.2. Perfluoralkylsulfonimidliganden in der anorganischen Chemie

1.2.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Bereits seit den frühen 70er Jahren des letzten Jahrhunderts sind Fluoroalkylsulfonamide in der Chemie bekannt. Hier sind vor allem die Arbeiten von *Niederprüm* und *Roesky* zu nennen, die eine Reihe dieser Verbindungen, wie beispielsweise $\text{F}_9\text{C}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ ^[36] oder $(\text{F}_9\text{C}_4\text{SO}_2)_2\text{NH}$,^[37] herstellen konnten. Es zeigte sich schnell, dass diese Verbindungen, verglichen mit klassischen Aminen, extrem acide sind. So zeigen $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{NH}_2$ und $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$ pK_S -Werte von 9.7 und 7.3 in DMSO, die mit denen schwacher Säuren vergleichbar sind.^[38] Dies liegt hauptsächlich daran, dass das entstehende Anion über Mesomerie stabilisiert ist und die negative Ladung zusätzlich durch den elektronenziehenden Trifluormethylrest stabilisiert werden kann (Schema 6).^[29]



Schema 6: Stabilisierung des Trifluormethylsulfonimidanions.

Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Einführung eines zweiten Sulfonylrestes am Stickstoffatom nochmals zu einer dramatischen Erhöhung der Acidität führt. Die heute am besten untersuchte Verbindung ist das Bis(trifluormethylsulfonyl)amid und dessen Salze, weswegen die weiteren Betrachtungen sich auf diese Verbindung beschränken.

1.2.2. Bis(trifluormethylsulfonyl)imide in der anorganischen Chemie

Das Bis(trifluormethylsulfonyl)amid (BTFSa) wurde erstmals im Jahr 1984 von *DesMarteau et al.* dargestellt.^[39] Die Struktur des Moleküls wurde unabhängig von zwei verschiedenen Arbeitsgruppen ermittelt und ist in Abbildung 4 gezeigt.^[40, 41]

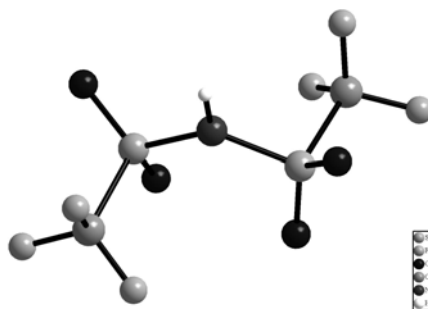


Abbildung 4: Struktur von BTFSa im Kristall.

Dieses Sulfonamid ist sehr acide. So beträgt der pK_S -Wert in DMSO 2.0 und die Gasphasenacidität 291.8 kcal/mol ($\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$: 29.5 kcal/mol).^[38] Zusätzlich zu der hohen Acidität des Amids sind die gute Ladungsdelokalisation über die gesamte $\text{O}_2\text{S}-\text{N}-\text{SO}_2$ -Einheit in der deprotonierten Form und eine konformative Flexibilität charakteristische Merkmale dieser Verbindung. Dies führt dazu, dass die entsprechenden Imidanionen (BTFSI) vergleichsweise schwach an Metallatome koordinieren bzw. gut zugängliche Lewis-acide Metallatome generieren. Darüber hinaus hat sich das BTFSI-Anion als eines der Standardanionen in hydrophoben ionischen Flüssigkeiten etabliert. Hierauf wird in einem späteren Kapitel noch eingegangen.

Trotz der geringen Donorstärke existieren Komplexe mit zahlreichen Metallkationen, weswegen eine Besprechung für alle diese Verbindungen an dieser Stelle zu weit führen würde.^[42, 43] Am besten untersucht sind Lithiumsalze dieses Imids, da sie als Leitsalz in

elektrochemischen Anwendungen eingesetzt werden. In Kapitel III wird auf diese Aspekte der Lithiumverbindungen detailliert eingegangen.

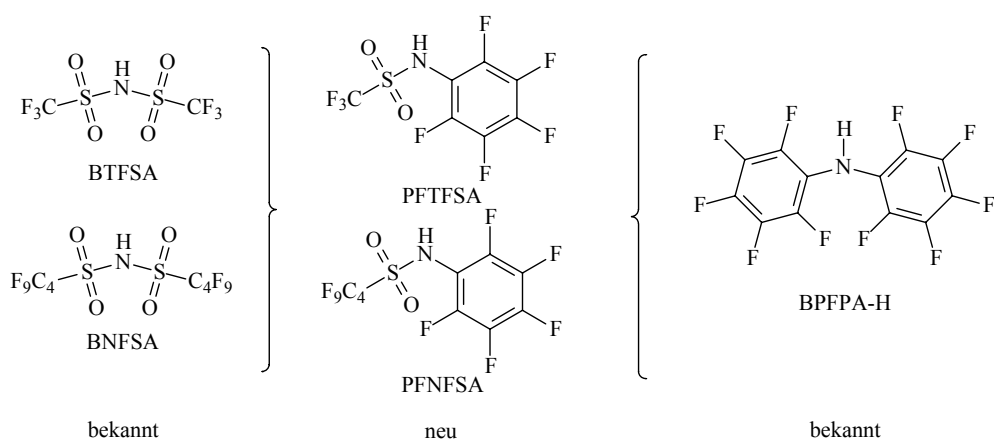
Es existiert auch eine Vielzahl von Berichten über Verbindungen des BTFSI-Anions mit Elementen der Gruppe 3 und Lanthanoidmetalle.^[44, 45, 46] Diese Verbindungen sind vor allem in der Katalyse von Interesse, da sie sehr starke Lewissäuren darstellen. Dieser Lewis-saure Charakter zeigt sich in der Bereitschaft verschiedene Lewisbasen und damit auch Wasser an das Metallatom zu koordinieren. Abhängig von der Stärke und der Menge an zur Verfügung stehender Lewisbase können sogar alle BTFSI-Anionen vom Metallatom verdrängt werden, wie beispielsweise im Komplex $[\text{Yb}(\text{N},\text{N}'\text{-Dimethylpropylenharnstoff})_6][\text{BTFSI}]_3$.^[47] Auf Grund der schlechten Löslichkeit in nicht-koordinierenden Solventien existieren keine Strukturen der basenfreien homoleptischen Verbindungen. In neuerer Zeit wurden jedoch einige Strukturen dieser Verbindungen als Imidazolium- oder Pyridinium-At-Komplexe in ionischen Flüssigkeiten bestimmt.^[48, 49, 50, 51, 52, 53] Zu den von Bistriflylimidolanthanoidverbindungen katalysierten Reaktionen gehören beispielsweise Polykondensationen,^[54] Friedel-Crafts-Acylierungen,^[45] Diels-Alder-Reaktionen^[55] oder Bayer-Villiger-Oxidationen.^[56]

Auf Grund der relativ geringen Löslichkeiten in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wäre es interessant zu untersuchen, ob sich neue Anionen generieren lassen, bei welchen ein Triflylrest durch einen C_6F_5 -Rest ersetzt ist. Diese neuen Anionen könnten dann beispielsweise mit verschiedenen Seltenerdmetallkationen kombiniert werden, um auf diese Weise neue Lewissäuren zu erhalten.

2. Aufgabenstellung

Das erste Kapitel dieser Arbeit widmet sich der Erweiterung der Basis extrem N-acider Pentafluorphenylamine, -amide und -imide. Es sollten die Natriumsalze der bekannten Amine BPFPA-H und BINAf-H₂ charakterisiert werden, die wichtige Precursoren für die weiteren Kapitel dieser Arbeit darstellen.

Weiterhin stellte sich die Frage nach der Existenz und den Eigenschaften der neuen NH-Säuren PFTFSA und PFNFSA. Sie stellen ein asymmetrisches Hybrid bekannter und technologisch bedeutender NH-Säuren BTfSA beziehungsweise BNfSA und BPFPA-H dar.



3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Bis(pentafluorphenyl)amin

3.1.1. Synthese von Bis(pentafluorphenyl)amin

Die Synthese des Bis(pentafluorphenyl)amins (BPFPA-H) lässt sich sehr gut nach der von *Koppang* beschriebenen Methode durchführen. Man erhält das Amin in guten Ausbeuten. Eine Reinigung gelingt durch Sublimation und Umkristallisation aus *n*Heptan. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden drei Signalsätze beobachtet, wie es für die freie Rotation beider C_6F_5 -Reste um die C-N-Bindungen zu erwarten ist. Die Werte für die Verschiebungen sind in Tabelle 1 für verschiedene Lösungsmittel zusammengefasst.

Lösungsmittel	<i>o</i> -Fluoratome	<i>m</i> -Fluoratome	<i>p</i> -Fluoratome
Benzol	-154.27 ppm	-163.33 ppm	-163.06 ppm
Toluol	-154.61 ppm	-163.72 ppm	-163.50 ppm
THF	-155.40 ppm	-165.72 ppm	-166.73 ppm
DMSO	-153.76 ppm	-164.45 ppm	-165.46 ppm

Tabelle 1: Verschiebungen des BPFPA-H im ^{19}F -NMR Spektrum.

3.1.2. Struktur von BPFPA-H im Festkörper

Durch Umkristallisation von BPFPA-H aus heißem *n*Heptan lassen sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewinnen. BPFPA-H kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C 2 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 5 dargestellt, die wichtigsten geometrischen Parameter sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgeführt.

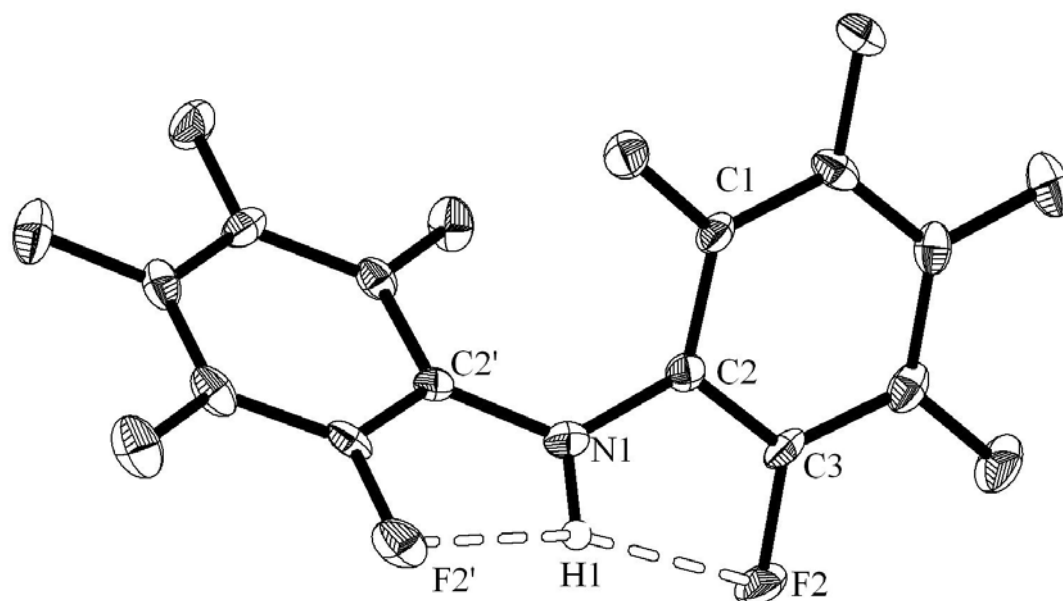


Abbildung 5: ORTEP-Darstellung der Struktur von BPFPA-H im Festkörper.

N1-C1	1.384(5)	N1-H1	0.93(6)
F2-H1	2.452(8)		

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen von **1** in Å.

C1-N1-C1'	128.3(6)	C1-C2-C3	116.9(4)
N1-C2-C1	123.8(5)	N1-C2-C3	119.3(5)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungswinkel von **1** in °.

Die Struktur der Verbindung wurde vor kurzem unabhängig von zwei verschiedenen Gruppen publiziert.^[35, 57] Die gefundenen Bindungslängen und -winkel der eigenen Messung stimmen sehr gut mit den von *Stephan et al.* gefundenen Werten überein und unterscheiden sich minimal von den Werten, die von *Gdaniec et al.* berichtet wurden. Die C-N-Bindung ist dabei relativ kurz, was vermutlich an der elektronenziehenden Wirkung der Pentafluorophenylreste liegt, wodurch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms teilweise seine Elektronendichte an das aromatische System des Ringes abgibt und damit die C-N-Bindung verstärkt wird. Die Struktur wird durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Diese bewirken eine Verdrehung der C₆F₅-Reste um 57.1° gegeneinander. Interessanterweise kommt es aber nicht zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen.

3.1.3. Synthese und Struktur von Na(BPFPA)

Durch Umsetzung von BPFPA-H mit Natriumamid in Toluol lässt sich das entsprechende Natriumsalz [Na(BPFPA)] **1** generieren. Die Verbindung lässt sich durch ^{19}F -NMR Spektroskopie charakterisieren, wobei man findet, dass es zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung der Signallagen kommt. So werden die Signale der *ortho*-Fluoratome bei -160.57 ppm beobachtet, was einer Verschiebung von etwa 7 ppm entspricht. Die *meta*-Fluoratome erscheinen bei -170.04 ppm und damit um 6 ppm im Vergleich zum freien Amin verschoben. Die größte Verschiebung zeigen die *para*-Fluoratome, die bei -185.60 ppm und somit 20 ppm Hochfeld verschoben erscheinen.

Darüber hinaus kann Verbindung **1** durch ESI-Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Mikroanalyse charakterisiert werden.

Durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten toluolischen Lösung von Verbindung **1** erhält man zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[(\text{Na}(\text{BPFPA}))_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})] \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{Me}$. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C 2/c mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Leider war der untersuchte Kristall stark verzwillingt und konnte daher nicht befriedigend verfeinert werden. Allerdings gelang es, die Verfeinerung soweit voranzutreiben, dass ein Bild der Struktur erstellt werden konnte, welches in Abbildung 6 dargestellt ist.

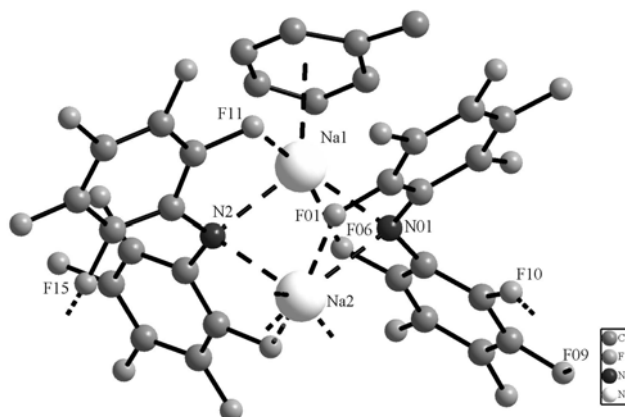


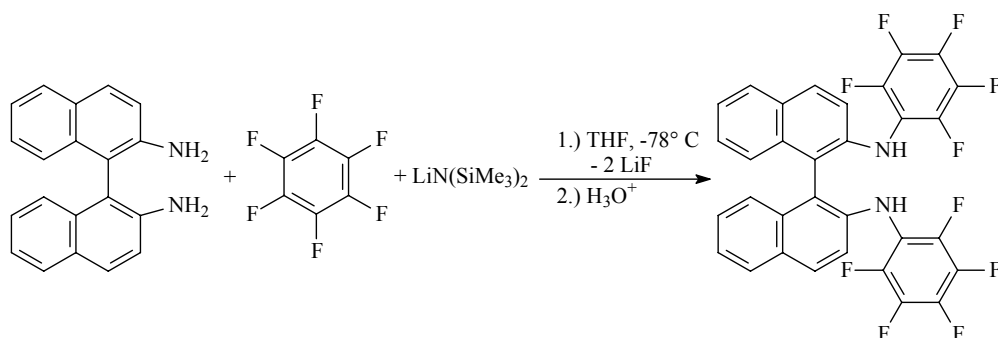
Abbildung 6: Darstellung der Molekülstruktur von $[(\text{Na}(\text{BPFPA}))_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}] \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{Me}$ im Festkörper. Das nicht gebundene fehlgeordnete Toluolmolekül ist nicht dargestellt.

Wie man erkennt führt die Lewisacidität des ansonsten nur schwach koordinierenden Natriumkations zu einer η^6 -Koordination eines Toluolmoleküls, ein Strukturphänomen, auf welches in Kapitel II näher eingegangen wird.

3.2. *N,N'*-Bis(pentafluorophenyl)-1,1'-bi(2-naphthylamin)

3.2.1. Synthese von *N,N'*-Bis(pentafluorophenyl)-1,1'-bi(2-naphthylamin)

Die Synthese des vom 1,1'-Bi(2-naphthylamin) abgeleiteten Liganden (BINAF-H₂) wurde erstmals in der Dissertation von *D. Sorokin* beschrieben.^[24] Die Synthese verläuft in guten Ausbeuten durch Umsetzung des Amins mit Hexafluorbenzol in Gegenwart von vier Äquivalenten Lithiumbis(trimethylsilyl)amid gemäß Schema 7.



Schema 7: Darstellung von BINAF-H₂ **3**.

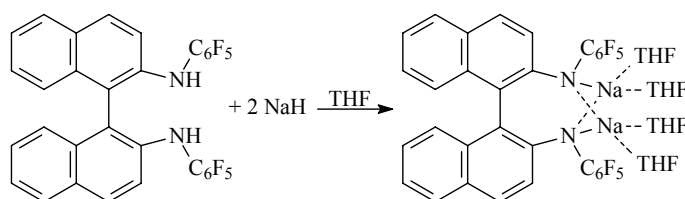
Im ¹⁹F-NMR Spektrum findet man analog zum BPFPA-H wiederum freie Rotation der Pentafluorophenylgruppen. Die Verschiebungen der Fluoratome in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Lösungsmittel	<i>o</i> -Fluoratome	<i>m</i> -Fluoratome	<i>p</i> -Fluoratome
Benzol	-148.22 ppm	-163.59 ppm	-161.51 ppm
Toluol	-148.62 ppm	-163.83 ppm	-162.05 ppm
Diethylether	-148.13 ppm	-164.94 ppm	-163.71 ppm
THF	-148.78 ppm	-165.83 ppm	-164.46 ppm

Tabelle 4: Verschiebungen des BINAF-H₂ **3** im ¹⁹F-NMR- Spektrum.

3.2.2. Synthese des Natriumsalzes Na₂(THF)₄(*rac*)-BINAF

Durch Umsetzung eines racemischen Gemisches von BINAF-H₂ mit Natriumhydrid in THF (Schema 8) konnte die Verbindung Na₂(THF)₄BINAF **2** als gelber luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten werden.



Schema 8: Darstellung von Na₂(THF)₄BINAF **2**.

Die Verbindung konnte durch ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie, C,H,N-Mikroanalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Das ^{19}F -NMR Spektrum in Benzol verdeutlicht das dynamische Verhalten der Pentafluorphenylringe bei Raumtemperatur (Abbildung 7).

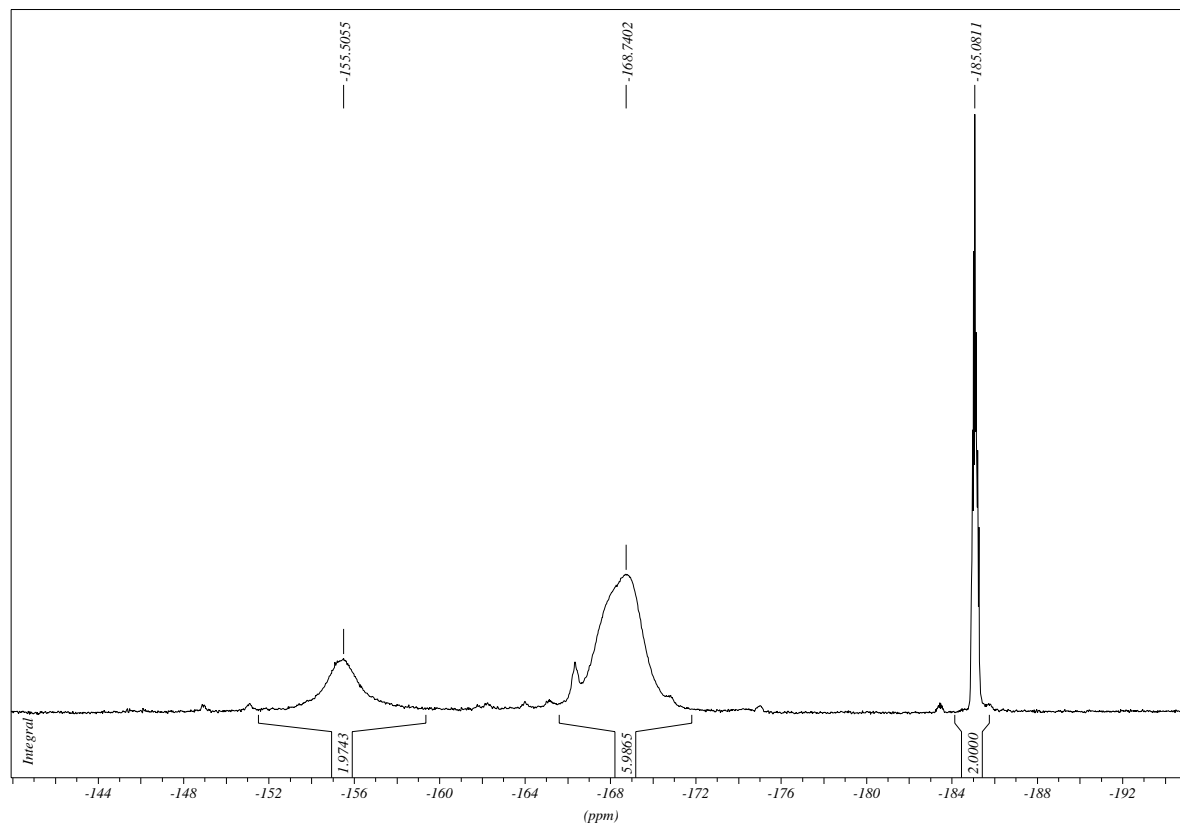


Abbildung 7: ^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz, 25 °C, C_6D_6) von Verbindung **2**. Bei -155.50 ppm findet man Signale von zwei *o*-Fluoratomen, bei -168.74 ppm Signale von zwei *o*- und vier *m*-Fluoratomen und bei -185.08 ppm das Signal für die beiden *p*-Fluoratome.

Durch die Rotation der C_6F_5 -Reste um die C-N-Bindung sind nur die *para*-Fluoratome als scharfes Signal zu erkennen, während die *ortho*- und *meta*-Fluoratome lediglich als breite Signale beobachtet werden, wobei in diesem Fall die Signale von *ortho*- und *meta*-Fluoratomen teilweise zusammenfallen.

3.2.3. Struktur von $\text{Na}_2(\text{THF})_4(\text{rac})$ -BINAF im Festkörper

Durch Umkristallisieren von Verbindung **2** aus einem Hexan/Toluol-Gemisch gelang es, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu gewinnen. Hierbei zeigte sich, dass es zur Cokristallisation der beiden Enantiomere kommt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 8 zeigt das (R)-Enantiomer, während in Abbildung 9 die gesamte Elementarzelle mit beiden

Enantiomeren dargestellt ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 aufgeführt.

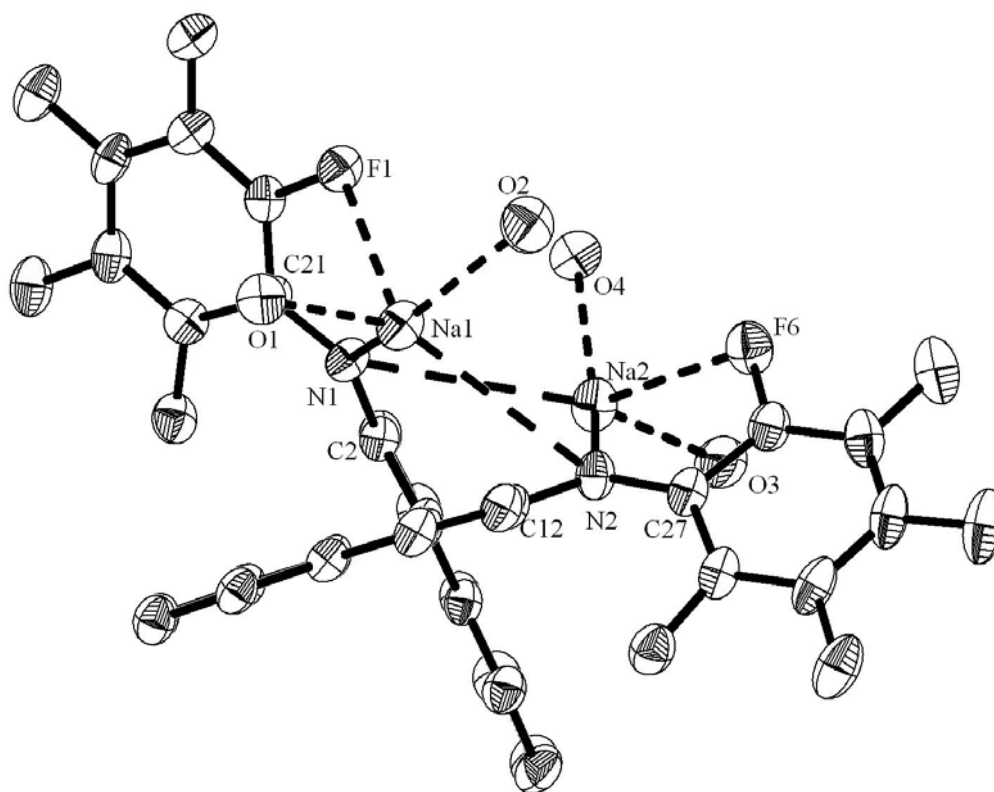


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung des (R)-Enantiomers von **2** im Festkörper. Die Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Methylengruppen der THF-Moleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Koordinative Bindungen sind durch unterbrochene Linien dargestellt.

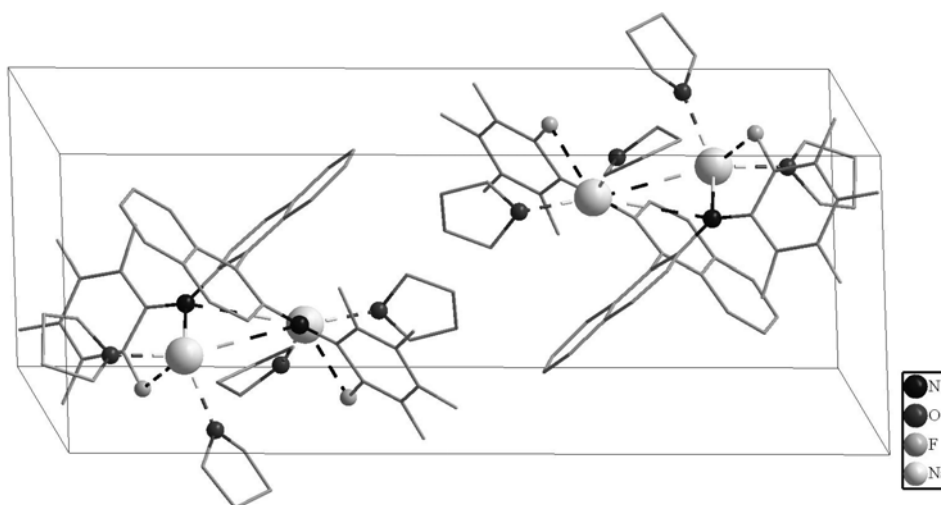


Abbildung 9: Darstellung der Elementarzelle von **2**. Links ist das (S)-Enantiomer abgebildet, rechts das (R)-Enantiomer. An koordinativen Bindungen zum Metallatom beteiligte Atome sind als Kugeln dargestellt.

N1-Na1	2.376(3)	N2-Na2	2.365(3)
N2-Na1	3.389(4)	N1-Na2	3.437(4)
O1-Na1	2.280(3)	O3-Na2	2.254(4)
O2-Na1	2.292(4)	O4-Na2	2.286(4)
F1-Na1	2.560(3)	F6-Na2	2.696(3)
C2-N1	1.388(5)	C12-N2	1.388(5)
C21-N1	1.363(5)	C27-N2	1.366(5)

Tabelle 5: Bindungslängen von Verbindung **2** in Å.

N1-Na1-F1	66.6 (1)	N2-Na2-F6	64.8(1)
O1-Na1-F1	84.4(1)	O3-Na2-F6	82.0(1)
O2-Na1-F1	85.5(1)	O4-Na2-F6	97.1(1)
O1-Na1-N1	108.8(1)	O3-Na2-N2	112.6(2)
O2-Na1-N1	130.0(2)	O4-Na2-N2	142.5(1)
O1-Na1-O2	108.6(1)	O3-Na2-O4	95.7(1)
C21-N1-C2	120.9(3)	C27-N2-C12	119.0(3)

Tabelle 6: Bindungswinkel von Verbindung **2** in °.

Die Natriumatome sind jeweils an das Amid-Stickstoffatom des BINAf-Liganden gebunden. Die Bindungslängen liegen mit 2.37 bzw. 2.38 Å im üblichen Bereich von Na-N-Bindungen in Natriumamiden. Neben dieser Bindung kommt es zu einer schwachen Wechselwirkung mit dem jeweils anderen Stickstoffatom. Der Abstand zwischen diesen beiden Atomen ist mit 3.39 bzw. 3.43 Å relativ lang, liegt aber deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien der beiden Atome (3.82 Å).^[58] Die Koordinationsumgebung der Natriumatome wird jeweils durch die Bindungen zu zwei Sauerstoffatomen von THF-Molekülen und die Koordination eines *ortho*-Fluoratoms vervollständigt. Das Koordinationspolyeder lässt sich am besten durch eine stark verzerrte trigonale Bipyramide beschreiben, in welcher das schwach koordinierte Stickstoffatom, ein THF-Sauerstoffatom und das Fluoratom die äquatoriale Ebene bilden, während das Amidstickstoffatom und das zweite THF-Sauerstoffatom die apikalen Positionen besetzen. Die Abstände für die Bindungen zu den Sauerstoffatomen liegen mit Werten zwischen 2.25 und 2.29 Å am unteren Ende des typischen Bereiches für Na-O-Abstände bei der Koordination von THF (2.21 - 2.43 Å).^[59] Dies gibt einen Hinweis auf die elektronenziehende Natur des Amidoliganden, durch welchen das Metallatom relativ elektronenarm und die Bindung zum THF recht stark wird. Die Na-F-Abstände sind mit 2.56 und 2.69 Å deutlich länger als die entsprechenden Abstände in der Verbindung [Na(THF)₂][Ti(BPFPA)₄] mit 2.40 bzw. 2.47 Å,^[31] was aber nicht überraschend ist, da in **2** die Na-N-Wechselwirkungen einen kovalenteren Charakter aufweisen, während das Natriumion in der Titanverbindung nur koordinative Bindungen ausbildet. Das Natriumion in [Na(THF)₂][Ti(BPFPA)₄] die einzelnen

Donoratome stärker binden, da es weniger Elektronendichte besitzt - also Lewis-acider ist - als im Fall einer teilweise kovalenten Anbindung des Amidions.

Die beiden Amidstickstoffatome sind jeweils sp^2 -hybridisiert, was sich in Winkeln von ca. 120° ausdrückt. Darüber hinaus sind die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit Längen zwischen 1.37 und 1.39 Å für formale N-C-Einfachbindungen relativ kurz, was vermutlich auf die elektronenziehende Wirkung des Pentafluorphenylrestes und die Konjugation mit dem aromatischen System des Naphthylrestes zurückzuführen ist. Dadurch wird Elektronendichte aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms auf die beiden Reste delokalisiert, wodurch die beiden N-C-Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter erhalten und gestärkt werden.

Die beiden Naphthylreste schließen einen interplanaren Winkel von 99° auf der den Metallatomen zugewandten Seite ein. Hierdurch kann eine chirale Umgebung um die Metallatome geschaffen werden. Im Falle enantiomerenreiner Verbindungen könnte auf diese Weise bei katalysierten Reaktionen eine chirale Induktion erfolgen.

3.3. *N*-Pentafluorphenyltrifluormethylsulfonylamid

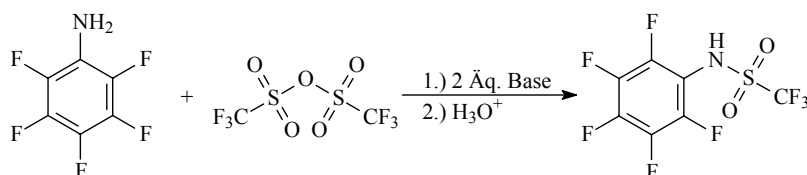
3.3.1. Synthese von *N*-Pentafluorphenyltrifluormethylsulfonylamid

Wie in der Einleitung erwähnt wäre es interessant, die elektronenziehenden Eigenschaften des Pentafluorphenylrestes mit den elektronendelokalisierenden Eigenschaften des Trifluormethylsulfonylrestes zu kombinieren. Das resultierende *N*-Pentafluorphenyltrifluormethylsulfonylamid (PFTFSA, **3**) sollte daher ähnlich wie das Bistriflylamid über eine sehr hohe N-H-Acidität verfügen beziehungsweise umgekehrt ein sehr wenig basisches Stickstoffatom besitzen.

Verbindung **3** wurde bereits in der Literatur beschrieben, jedoch wurden abgesehen vom Schmelzpunkt keine analytischen Daten veröffentlicht und die Ausbeute der berichteten Synthese ausgehend von Trifluormethylsulfonylfluorid und Pentafluoranilin in Gegenwart eines tertiärenamins betrug lediglich 24%.^[60] Das erhaltene Produkt wurde auf seine Anwendbarkeit als Herbizid untersucht.

Die bisher verwendeten Synthesen zur Darstellung von Pentafluorphenylaminen gingen jeweils von dem entsprechenden Amin aus, welches nach Deprotonierung mit Hexafluorbenzol umgesetzt wurde. Da das zur Synthese in diesem Fall benötigte entsprechende Sulfonamid $F_3CSO_2NH_2$ sehr teuer ist (ca. 9400 €/mol), wurde die Synthese ausgehend von Pentafluoranilin (ca. 1100 €/mol) und Trifluormethylsulfonsäureanhydrid

(ca. 2100 €/mol) geplant. Es sollte gelingen durch Deprotonierung des Pentafluoranilin ein Nucleophil zu generieren, welches dann das Anhydrid unter Abspaltung eines Trifluormethylsulfonatrestes angreifen kann (Schema 9).



Schema 9: Darstellung von PFTFSA 3.

Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass die Wahl der Base für den Verlauf der Reaktion entscheidend ist. So erhält man unter Verwendung von Lithiumbis(trimethylsilyl)amid nur ein nicht auftrennbares, braunes, zähes Reaktionsprodukt. Dagegen gelingt die Synthese gut, wenn statt des Lithiumsalzes das entsprechende Natriumsalz zur Deprotonierung verwendet wird. Bei der Reaktionsführung ist zu beachten, dass das bei der Deprotonierung formal gebildete "Na₂NC₆F₅" temperaturempfindlich ist und die Reaktionsmischung sich bereits bei Raumtemperatur dunkel färbt. Daher sollte die Reaktion bei 0° C durchgeführt werden.

Man erhält die Substanz als farblosen, sublimierbaren Feststoff, der sich mäßig in Toluol und Hexan, aber sehr gut in Diethylether, THF und DMSO löst. Die Charakterisierung erfolgte durch ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie und CHN-Mikroanalyse. Interessanterweise findet man im ¹H-NMR-Spektrum in DMSO-d₆ ein 1:1:1 Triplett bei 7.09 ppm mit einer Kopplungskonstante von 50.7 Hz, welches von der Kopplung des Protons mit dem Stickstoffatom (¹⁴N) herrührt. Die gefundene ¹J_{N-H}-Kopplungskonstante liegt damit in dem Bereich der von *Wasylishen et al.* beobachteten Kopplungskonstante in Ammoniumnitrat (¹J_{N-H} = 52.5 Hz).^[61]

3.3.2. Struktur von *N*-Pentafluorphenyltrifluormethylsulfonylamid

Durch langsame Sublimation des Sulfonamids bei Raumtemperatur erhält man farblose Nadeln der Substanz, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Verbindung 3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2₁ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 10 zeigt die Molekülstruktur, und in Tabelle 7 und Tabelle 8 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Die Position des Protons wurde in der Differenzfourierkarte ermittelt und isotrop verfeinert.

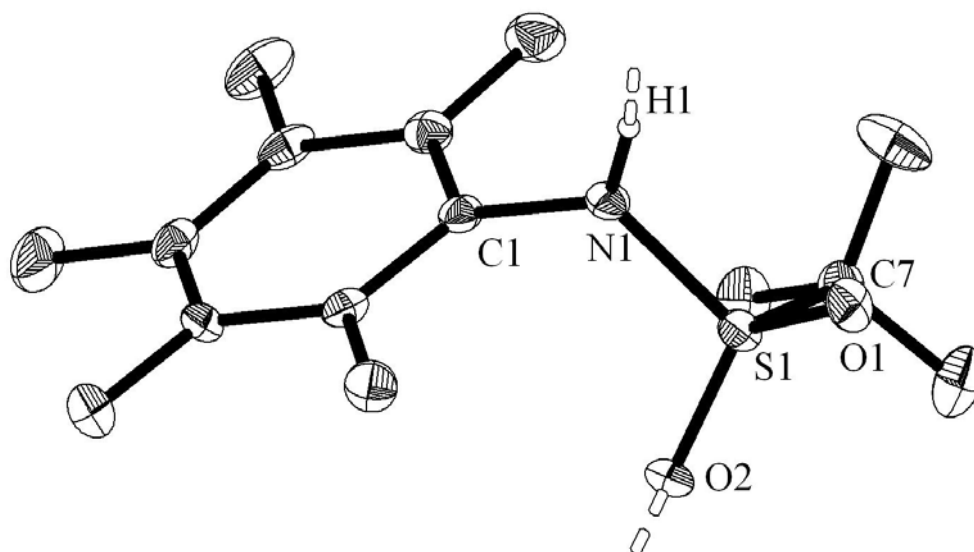


Abbildung 10: ORTEP-Darstellung von PTFSA **3** im Festkörper. Die Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Wasserstoffbrücke ist als unterbrochene weiße Linie dargestellt.

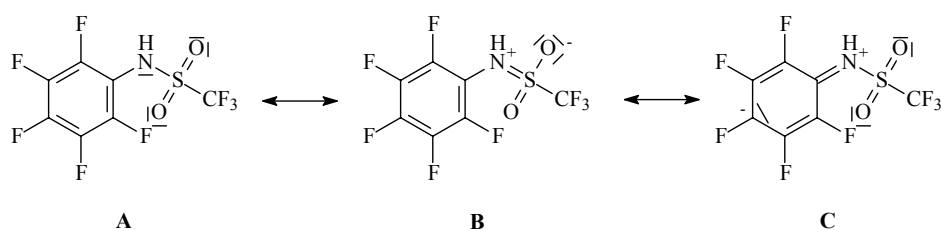
C1-N1	1.421(4)	N1-S1	1.596(3)
O1-S1	1.416(2)	O2-S1	1.426(2)
N1-H1	0.80(4)	O2'-N1	2.903(4)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **3** in Å.

C1-N1-S1	123.3(3)	N1-S1-C7	104.1(2)
O1-S1-O2	122.8(1)	O1-S1-N1	108.5(2)
O2-S1-N1	109.5(2)	O1-S1-C7	106.4(1)
O2-S1-C7	103.9(2)		

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung **3** in °.

Beim Vergleich der Bindungslängen am Stickstoffatom, findet man für die C-N-Bindung mit 1.42 Å einen etwas größeren Wert als beim BPFPA-H (1.38 Å). Dieser Wert ist für eine C-N-Einfachbindung aber immer noch recht kurz. Die N-S-Bindung ist mit 1.60 Å etwas kürzer als im BTFSA mit 1.65 Å. Die Längen der Sauerstoff-Schwefel-Bindungen stimmen mit denjenigen des BTFSA-Moleküls im Rahmen der Standardabweichung überein. Auf Grund dieser Beobachtungen liegt die Vermutung nahe, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms etwas stärker zum Sulfonylrest als zum Pentafluorphenylrest delokalisiert wird. Damit kommt Grenzform **B** in Schema 10 ein größeres Gewicht zu als Grenzform **C**.



Schema 10: Grenzstrukturen von Verbindung **3**.

Die dreidimensionale Festkörperstruktur wird durch eine Wasserstoffbrücke des Protons am Stickstoff zu einem Sauerstoffatom eines benachbarten Moleküls ausgebildet.

3.3.3. Struktur von $[\text{H}_3\text{O}][\text{PFTFSI}]$

Der N-H-acide Charakter von Verbindung **3** zeigt sich beim Mischen der Verbindung mit Wasser, da die Lösung einen pH-Wert im sauren Bereich aufweist. Umkristallisierung aus feuchtem Toluol liefert das entsprechende Hydroxoniumsalz $[\text{H}_3\text{O}][\text{PFTFSI}]$ **4** in Form farbloser Nadeln, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Protonen der Hydroxoniumionen konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Abbildung 11 zeigt ein Bild der Festkörperstruktur, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 und Tabelle 10 aufgeführt.

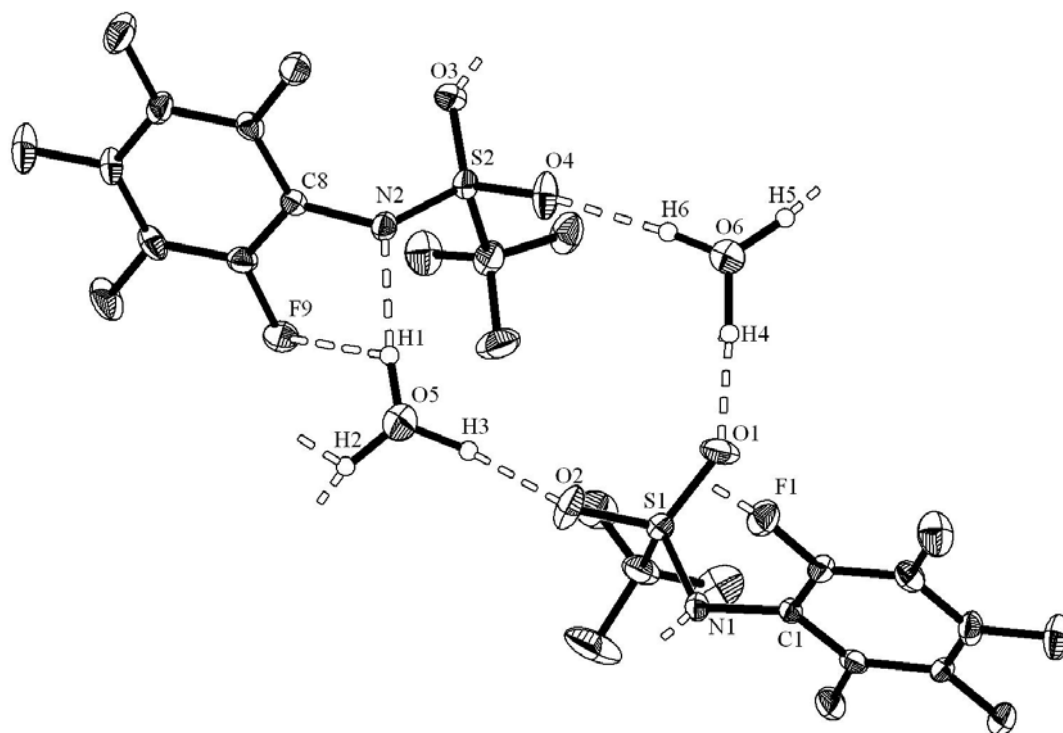


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **4**. Die Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% gezeigt. Stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen sind als weiße unterbrochene Linien dargestellt.

N1-S1	1.531(2)	N2-S2	1.548(3)
C1-N1	1.419(3)	C8-N2	1.430(3)
O1-S1	1.427(2)	O3-S2	1.435(2)
O2-S1	1.445(2)	O4-S2	1.434(2)
O1-O6	2.880(4)	O2-O5	2.851(4)
O3-O5'	2.901(4)	O4-O6	2.905(4)
N1-O6'	2.921(4)	N2-O5	3.020(4)
O5-H1	1.09(4)	O6-H4	1.13(4)
O5-H2	1.06(5)	O6-H5	1.08(4)
O5-H3	1.09(4)	O6-H6	1.05(4)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **4** in Å.

C1-N1-S1	120.3(2)	C8-N2-S2	119.0(2)
O1-S1-O2	117.3(2)	O4-S2-O3	117.8(2)
O1-S1-N1	117.0(1)	O3-S2-N2	116.6(1)
O2-S1-N1	108.8(1)	O4-S2-N2	108.0(1)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung **4** in °.

Die Struktur des Hydroxoniumsalzes wird durch eine Reihe von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Zunächst bilden die Protonen der Hydroxoniumionen mit den Stickstoff- und Sauerstoffatomen der PFTFSI-Anionen Wasserstoffbrückenbindungen aus, so dass ein Doppelstrang aus Kationen und Anionen entsteht. Die dreidimensionale Struktur wird über Fluor-Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet.

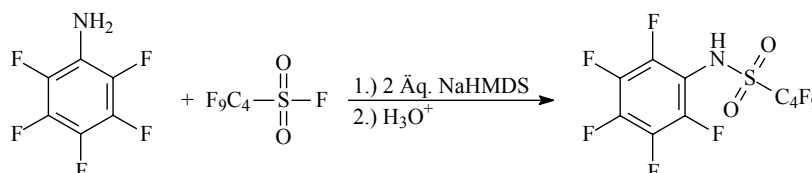
Beim Vergleich des protonierten Sulfonamids **3** mit dem deprotonierten Sulfonimid **4** fällt zunächst auf, dass der N-C-Abstand im Rahmen der Standardabweichung (3σ) identisch ist. Dagegen nimmt der Abstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Schwefelatom beim Deprotonieren von 1.60 Å in **3** auf 1.53 Å bzw. 1.55 Å in **4** ab. Gleichzeitig ist eine leichte Verlängerung der Schwefel-Sauerstoff-Bindungen von 1.41 Å und 1.43 Å auf Werte zwischen 1.43 Å und 1.45 Å zu beobachten. Dies kann damit erklärt werden, dass die formal am Stickstoffatom vorhandene negative Ladung über das Schwefelatom delokalisiert wird, wodurch die Stickstoff-Schwefelbindung gestärkt und die Sauerstoff-Schwefel-Bindungen geschwächt werden.

3.4. *N*-Pentafluorphenylnonafluorbutylsulfonylamid

3.4.1. Synthese von *N*-Pentafluorphenylnonafluorbutylsulfonylamid

Im Vergleich mit Verbindung **3** sollte die Möglichkeit der Synthese eines entsprechenden Nonafluorbutylsulfonyl-Derivates ausgelotet werden. Bei der Synthese bietet

sich in diesem Fall der Einsatz des Sulfonylfluorids als Elektrophil an, da die Verbindung $\text{F}_9\text{C}_4\text{SO}_2\text{F}$ im Gegensatz zu gasförmigem $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{F}$ bei Raumtemperatur flüssig ist. Die Verwendung dieses Elektrophils macht die gesamte Syntheseroute attraktiver, da als Nebenprodukt NaF an Stelle des Wertstoffes $\text{NaOSO}_2\text{CF}_3$ entsteht. Die Synthese erfolgt im Übrigen analog zu Verbindung **3** und man erhält *N*-Pentafluorphenyl-nonafluorbutylsulfonylamid (PFNFSA, **5**) in guten Ausbeuten als farbloses Pulver (Schema 11).



Schema 11: Darstellung von PFNFSA **5**.

Verbindung **6** wurde durch ^1H - und ^{19}F -NMR Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie und CHN-Mikroanalyse charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum wird in DMSO-d^6 wiederum ein Triplet mit einer Kopplungskonstante von 51.0 Hz durch die Kopplung des Protons mit dem Stickstoffatom beobachtet. Die Verbindung zeigt wie die Trifluormethyl-substituierte Verbindung saueres Verhalten beim Lösen in Wasser. Verbindung **5** ist mäßig in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich, zeigt aber gute Löslichkeit in Ethern wie Diethylether und THF, da sich vermutlich Oxoniumverbindungen bilden.

3.4.2. Struktur von $([\text{H}_3\text{O}][\text{PFNFSl}])_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Durch Umkristallisierung aus feuchtem Diethylether konnten farblose Kristalle der Zusammensetzung $([\text{H}_3\text{O}][\text{PFNFSl}])_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ **6** gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 12 dargestellt, Tabelle 11 und Tabelle 12 enthalten ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Lagen der Wasserstoffatome der Hydroxoniumionen konnten in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden und wurden isotrop verfeinert. Eine Ethylgruppe des Ethermoleküls ist im Kristall fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde mittels des Splitatommodells verfeinert und ergab ein Besetzungsverhältnis von 53:47 für die beiden Positionen.

Die Kristallstruktur von Verbindung **6** wird wiederum durch zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Hierbei ist im Vergleich zu Verbindung **4** zu bemerken, dass die Protonen an den Hydroxoniumionen von elektronegativeren Atomen umgeben sind. Dies bewirkt, dass die Protonen nicht so stark lokalisiert sind, wie in der PFTFSI-Verbindung, was sich unter anderem in der größeren Standardabweichung für die Bindungslängen dieser Protonen zu den Hydroxoniumsauerstoffatomen widerspiegelt. Infolgedessen kommt es zur Ausbildung von $F\cdots H-O$ -Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Perfluoralkylrest des Anions. Das im Kristall enthaltene Diethylethermolekül ist ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden. So bildet das Sauerstoffatom des Ethermoleküls eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Hydroxoniumproton aus.

Die Bindungslängen für die N-C-Bindungen der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit stimmen mit denen des entsprechenden Trifluormethylsulfonylimids im Rahmen der Standardabweichungen (3σ) genauso überein wie die Bindungen zwischen den Stickstoff- und Schwefelatomen sowie Sauerstoff- und Schwefelatomen.

3.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte eine Reihe neuer Pentafluorphenylamine und -amide vorgestellt werden konnten. Die Synthesen dieser Stoffe lassen sich in guten Ausbeuten ausgehend von Hexafluorbenzol oder Pentafluoranilin durchführen.

Es zeigt sich, dass die dargestellten Sulfonylamide eine starke N-H-Acidität aufweisen, was sich unter anderem in ihrer Fähigkeit zur Ausbildung stabiler Hydroxoniumsalze zeigt.

Die hergestellten Pentafluorphenylamine und -amide sollten sich nun in Folgereaktionen als nur schwach koordinierende Liganden an Metallatome anbinden lassen. Im Falle von BPFPA und BINAf konnte dies bereits durch die Darstellung der Natriumsalze gezeigt werden. Die Metallatome der resultierenden Komplexe sollten damit relativ elektronenarm sein, da der Pentafluorphenylrest wegen seiner hohen Gruppenelektronegativität in der Lage ist, Elektronendichte vom Metallatom abzuziehen. Speziell durch Kombination von Metallen des linken Endes des Periodensystems mit den neu erhaltenen Verbindungen sollten sich stark Lewis-acide Verbindungen darstellen lassen. Diese Metallkomplexe könnten zusätzlich durch intramolekulare Metall-Fluorkontakte stabilisiert werden.

Darüber hinaus sollten sich die Amine und Amide in eine Reihe ionischer Flüssigkeiten überführen lassen. Diese sollten auf Grund der vollständig fluorierten Anionen einen stark hydrophoben Charakter aufweisen.

Kapitel II

Seltenerdmetall(III)-Komplexe mit Pentafluorphenylamidoliganden

1. Einleitung

1.1. Seltenerdmetallkomplexe

1.1.1. Allgemeine Eigenschaften von Seltenerdmetallkomplexen

In den vergangenen rund fünfzig Jahren hat sich eine reichhaltige Chemie auf dem Gebiet der metallorganischen Seltenerdmetallchemie entwickelt. Unter den Seltenerdmetallelementen (*rare earth elements*, Ln) fasst man die Elemente der Gruppe 3 und der Lanthanoiden zusammen. Diese Gruppierung ist sinnvoll, da diese Elemente eine ausgesprochen ähnliche Chemie zeigen, in der die Oxidationsstufe +III dominiert. Diese ähnlichen chemischen Eigenschaften sind auch dafür verantwortlich, dass sich die Chemie dieser Elemente erst seit den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelte. Denn erst seit diesem Zeitpunkt wurde die Trennung der Elemente derart entwickelt, dass Verbindungen dieser Elemente in guter Reinheit zu erschwinglichen Preisen erhältlich waren.^[62] Hierbei muss erwähnt werden, dass die Seltenerdmetalle keinesfalls so selten auftreten wie es ihr Name vermuten lässt. So tritt Ce als das am weitesten verbreitete Element dieser Gruppe in einer Konzentration von 60 ppm in der Erdkruste auf, was ungefähr dem Vorkommen von Nickel (56 ppm) entspricht. Das am seltensten auftretende Seltenerdelement Thulium (0.30 ppm) ist deutlich häufiger in der Erdkruste zu finden, als die Edelmetalle Silber (0.07 ppm), Gold (0.0025 ppm) oder Platin (0.0004 ppm).^[63]

Die Chemie dieser Elemente wird hauptsächlich von der Größe der Metallionen, der Koordinationszahl und der Art der Liganden bestimmt, während elektronische Eigenschaften, wie die f-Elektronenkonfiguration eine eher untergeordnete Rolle spielen. So bilden die Lanthanoidmetalle Ionen, die bei relativ hohen Ladungen einen großen Ionenradius besitzen. Diese Ionen stellen gute Lewis-Säuren dar, obwohl die Ionen nicht zu den härtesten bekannten Lewis-Säuren zählen. Die hohe Ladung der Ionen führt dazu, dass die Wechselwirkungen mit den Liganden vorwiegend ionischen Charakter haben und die Komplexe dieser Elemente ausschließlich in der *high-spin*-Form vorliegen. Die in der Reihe der Lanthanoiden zunehmend aufgefüllten f-Orbitale spielen für die Chemie dieser Elemente praktisch keine Rolle. Dies führt zum einen dazu, dass alle Seltenerdmetalle bevorzugt in der Oxidationsstufe +III auftreten. Es sind lediglich wenige Abweichungen von dieser Oxidationsstufe zu beobachten. Ausnahmen sind Ce(IV) (f^0), Eu(II) (f^7) und Yb(II) (f^{14}). Auf Grund der hohen Stabilität der Oxidationsstufe +III stellen alle Verbindungen in der

Oxidationsstufe +II und +IV starke ein-Elektronen-Reduktions- bzw. Oxidationsmittel dar. Der schwache Einfluss der f-Elektronenkonfiguration auf Struktur und Reaktivität der Verbindungen lässt sich an Hand der homoleptischen Tris(cyclopentadienid(Cp))-Komplexe (Cp_3Ln) verdeutlichen. Beim Gang durch die Reihe der Lanthanoiden kommt es zu einer Zunahme der Valenzelektronenzahl von 18 im Falle des Lanthans auf 32 für das Element Lutetium, ohne dass dies zu einer starken Änderung der Struktur und Reaktivität führt.^[64]

Die Reaktivität von Metallkomplexen der Seltenerdelemente wird hingegen stark durch die Natur (Typ, Größe, Basizität) der das Metall umgebenden Liganden gesteuert.^[65] Die Ligandengeometrie sollte daher die überwiegend elektrostatischen Wechselwirkungen optimieren.^[66]

Neben der Auswahl eines geeigneten Ligandsystems beeinflusst auch die Größe des Seltenerdmetalls die Reaktivität in entscheidendem Maße. Die Größe der Metallatome nimmt beim Gang durch die Seltenerdmetalle kontinuierlich ab, da die steigende Kernladung durch die hinzukommenden f-Elektronen nicht vollständig abgeschirmt werden kann. Man spricht hierbei von der Lanthanoidenkontraktion. Der Ionenradius der dreiwertigen Seltenerdmetalle nimmt für die Koordinationszahl sechs von 1.032 Å für La^{3+} auf 0.745 Å für Sc^{3+} ab.^[67] Damit wird ein "Feintuning" der chemischen Eigenschaften der Metallkomplexe möglich. Diese Variationsmöglichkeit der Größe des Metallatoms in Komplexen ist sonst an keiner Stelle im Periodensystem möglich.

Die so erhaltenen Metallkomplexe enthalten damit redoxstabile, elektrophile Lewis-saure Metallatome, welche in der Lage sind, zahlreiche Reaktionen zu katalysieren. Im Folgenden wird auf einige Reaktionstypen näher eingegangen.

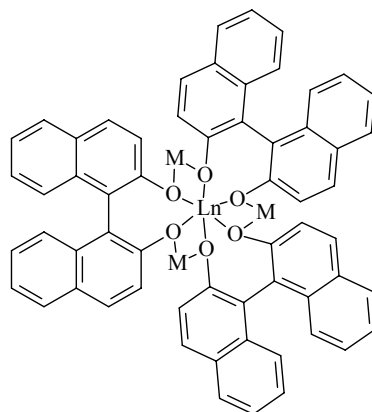
1.1.2. Ligandentypen in der katalytischen Seltenerdchemie

Auf Grund der großen Ionenradien der Seltenerdmetallelemente werden vor allem sterisch sehr anspruchsvolle Liganden in der Komplex- und Katalysechemie dieser Elemente eingesetzt. Die Liganden schirmen das Metallatom günstigerweise zu einem großen Teil ab, wodurch sich definierte mononukleare Komplexe darstellen lassen. Für die meisten Verbindungen ist es wünschenswert, die Reaktivität des Komplexes auf eine Reaktivfunktion zu begrenzen. Durch den Liganden kann es zur Induktion von Regio- und Stereoselektivität kommen.

Die ersten als Katalysatoren eingesetzten Seltenerdmetallkomplexe basierten auf Cyclopentadienidkomplexen (Cp-Komplexen), wobei in den meisten Fällen zwei Cp-Ringe an das Metallatom koordinieren und die verbleibende Valenz mit einer reaktiven anionischen

Abgangsgruppe besetzt ist. Die Chemie dieser Verbindungen wurde maßgeblich von der Arbeitsgruppe um *Marks* entwickelt. Als Abgangsgruppen werden Alkyl-, Amid-, Hydrid-, Tetrahydroborat- oder Tetramethylaluminatgruppen eingesetzt. Der Nachteil der Cyclopentadienidliganden liegt in ihrer schlechten Modifizierbarkeit und relativ geringen Stereoinduktion.^[68]

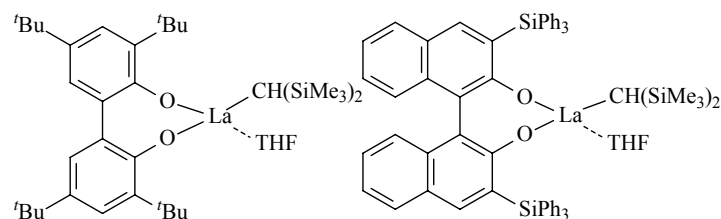
Eine weitere wichtige Gruppe von Liganden sind die Alkoholat- bzw. Phenolatliganden. Wie bereits erwähnt sollten diese Liganden sterisch anspruchsvoll sein, um das Metallion abzuschirmen und um die Aggregation über Brückenliganden zu verhindern, welche die Verbindungen unlöslich machen würde. So sind unter anderem Verbindungen mit den sterisch anspruchsvollen Liganden Tri(*tert*-butyl)methanolat und 2,6-Diisopropyl-4-methylphenolat prominente achirale Liganden. Zu den axial-chiralen Vertretern zählen Biphenolat und Binaphtholatliganden. Der Binaphtholatligand wurde beispielsweise von *Shibasaki* in einer Reihe von heterobimetallischen At-Komplexen des in Schema 12 dargestellten Typs eingesetzt.



Schema 12: Allgemeine Formel eines heterobimetallischen Metallkomplexes mit Binaphtholatliganden (Ln = Seltenerdmetall, M = Alkalimetall).

Mit diesen Verbindungen konnten zahlreiche organische Reaktionen katalysiert werden, darunter Aldol- und Nitroaldol-Reaktionen, Michaeladditionen, Hydrophosphonylierungen und Hydrophosphinierungen.^[69]

Biphenolat- und Binaphtholatliganden wurden auch in mononukleare Seltenerdmetallkomplexe überführt. So gelang es erstmals der Arbeitsgruppe um *Schaverien*, die in Schema 13 dargestellten Verbindungen zu charakterisieren. Allerdings wurde die katalytische Aktivität dieser Verbindungen nicht untersucht.^[70]



Schema 13: Biphenolat- und Binaphtholatkomplexe nach *Schaverien*.

In der Arbeitsgruppe um *Collin* wurden Binaphtholat-Samariumiodidverbindungen synthetisiert, mit denen unter anderem enantioselektive Diels-Alder-Reaktionen durchgeführt werden konnten.^[71]

Hultsch setzte Binaphtholato-Verbindungen der Seltenerdmetalle in Hydroaminierungsreaktionen ein, worauf in Kapitel 1.2.1. näher eingegangen wird.

Neben den Alkoxy- und Aryloxyliganden spielen Amidoliganden eine wichtige Rolle in der Seltenerdmetallchemie. Sie bieten den Vorteil, dass sie durch zwei organische Reste modifiziert werden können, wodurch sich eine große Variationsmöglichkeit sterischer und elektronischer Eigenschaften ergibt.

So werden Amidoliganden abhängig von ihrem Substitutionsmuster sowohl als Reaktivgruppen eingesetzt, die sich durch andere Gruppen ersetzen lassen, als auch als sogenannte *spectator ligands*, die selbst nicht reaktiv sein sollen, dem Metallatom jedoch bestimmte Eigenschaften verleihen.

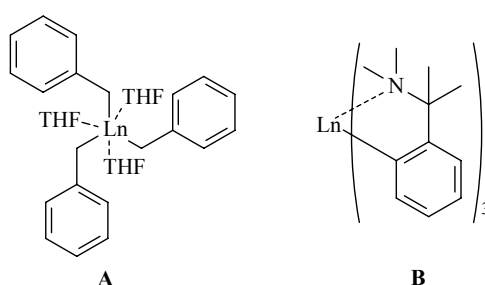
So sind beispielsweise die seit langem etablierten Tris(bis(trimethylsilyl)amide) der Seltenerdmetallelemente, die sich relativ einfach durch Salzmetathesereaktionen darstellen lassen, weit verbreitete Edukte in der Chemie dieser Elemente.^[72] Die Silylamidoliganden lassen sich über Protolyse oder Ummetallierung durch andere *spectator ligands* ersetzen, wodurch monofunktionelle Metallkomplexe entstehen, welche katalytisch aktiv sind.

Auf eine Reihe von Amidokomplexen wird an späterer Stelle im Rahmen ihrer katalytischen Eigenschaften näher eingegangen. Ein allgemeiner Übersichtsartikel zum Thema Amidokomplexe der Lanthanoiden wurde von *Anwander* verfasst.^[73]

Neben den reinen Amidokomplexen finden *N*-Donorliganden mit konjugierten Chelatfunktionen wie beispielsweise Benzamidinate,^[74, 75] Aminotroponimate^[76] oder Diazadienide,^[77] Verwendung als Liganden.

Darüber hinaus spielen Alkylkomplexe eine wichtige Rolle in der Chemie der Seltenerdmetalle. Hierbei ist aber zu beachten, dass ihr großer Vorteil, nämlich die Reaktivität der Alkylreste, mitunter nachteilig ist, da die Verbindungen, gerade der größeren Seltenerdmetalle, nur eine eingeschränkte Temperaturstabilität und Lagerfähigkeit besitzen.

Selbst Alkylkomplexe ohne β -ständiges H-Atom, wie beispielsweise die Verbindung $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2]$, zersetzen sich bereits bei längerer Lagerung bei Raumtemperatur. Für größere Metalle sind die entsprechenden Verbindungen gänzlich unbekannt. Übersichtsartikel zu Seltenerdmetallalkylen finden sich von *Edelmann*, *Schumann* und *Okuda*.^[78, 79, 80] Erst in jüngster Zeit kam es zur Entwicklung stabiler Alkylkomplexe, wobei vor allem die Arbeiten in der Arbeitsgruppe um *Hessen*, die eine Reihe von Benzylkomplexen der Seltenerdmetalle darstellen konnte (Schema 14 **A**), von Bedeutung sind.^[81, 82] Erwähnt werden sollen auch Arbeiten zu stabilen Arylkomplexen der Seltenerdmetalle, bei denen das Aryl zusätzlich über Stickstoffbasen an das Metall angebunden sind (Schema 14 **B**).^[83, 84]



Schema 14: Benzylkomplexe (**A**) ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{La}, \text{Lu}$) und Arylkomplexe (**B**) ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$) der Seltenerdmetalle.

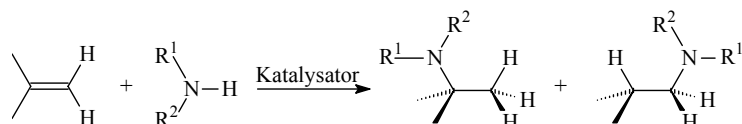
Seltenerdmetallkomplexe sind in der Lage, zahlreiche Reaktionstypen zu katalysieren. Dazu gehören unter anderem Addition von Element-Wasserstoff-Bindungen an C=C-Doppelbindungen wie die katalytische Hydrierung,^[85, 86, 87, 88] Hydroaminierung (Kapitel 1.2.1.), Hydrophosphinierung,^[89, 90, 91] Hydrosilylierung^[92, 93, 94, 95, 96] und Hydroborierung.^[97, 98] Weiterhin finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele für die Polymerisation sowohl unpolarer^[99, 100, 101, 102, 103] als auch polarer Olefine, wie z.B. Methylmethacrylat^[102, 104] und 1,3-Diene.^[105, 106] sowie für die Katalyse der Ring-öffnenden Polymerisation (ROP) zyklischen Estern (Kapitel 1.2.2.). Darüber hinaus finden sich Berichte über Seltenerdmetallverbindungen, die in der Lage sind Tischenko-Reaktionen^[107, 108, 109] sowie eine Reihe von Insertionsreaktionen^[110, 111, 112, 113] zu katalysieren. Auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Katalysen wird nun detailliert eingegangen.

1.2. Katalytische Reaktionen mit Seltenerdmetallkomplexen

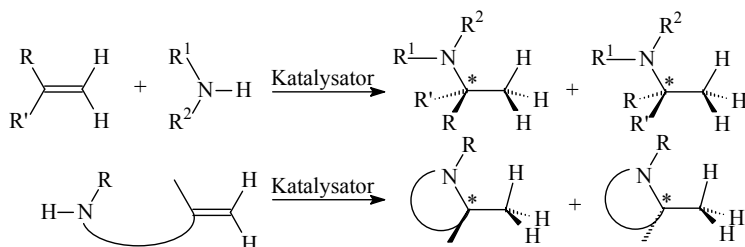
1.2.1. Katalytische Hydroaminierung von Alkenen

Da Stickstoff enthaltende Moleküle Schlüsselintermediate auf dem Weg zu physiologisch aktiven Wirkstoffen darstellen, besteht ein großes Interesse an ihrer

kostengünstigen Synthese. Die Addition einer Aminfunktion an eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung stellt hierbei aus Gründen der Atomökonomie einen ausgesprochen eleganten Zugangsweg zu Alkylaminen dar. Diese Reaktionen können sowohl inter- als auch intramolekular durchgeführt werden, wobei sich abhängig von der Substitution des Olefins des Markovnikov- oder Anti-Markovnikov-Produkt sowie bei unsymmetrisch substituierten Olefinen verschiedene Enantiomere bilden können.



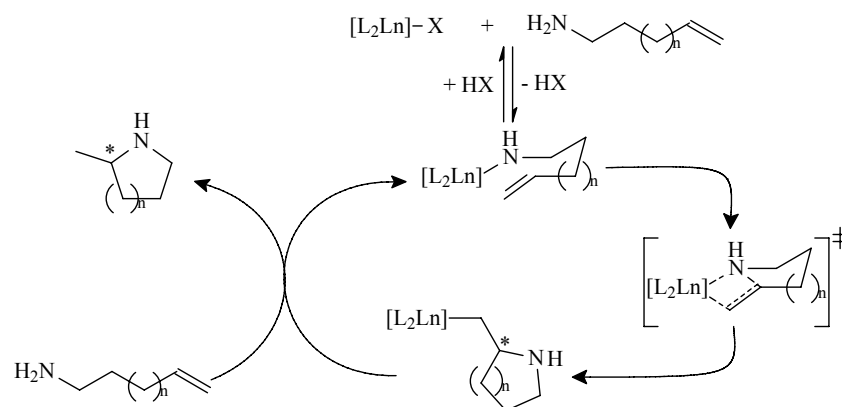
Schema 15: Bildung des Markovnikov- (links) und Anti-Markovnikov-Produkts (rechts) bei der intermolekularen Hydroaminierungsreaktion terminaler Olefine.



Schema 16: Enantiomerenbildung bei der inter- (oben) und intramolekularen Hydroaminierung terminaler Olefine. Gezeigt sind jeweils nur die Markovnikovprodukte.

Obwohl die Addition einer N-H-Bindung an eine olefinische Doppelbindung thermodynamisch erlaubt ist ($\Delta H^\circ \approx -52.7$ kJ/mol; $\Delta S^\circ \approx -127.3$ J/K·mol für die Addition von Ammoniak an Ethylen^[114]), benötigt die Reaktion die Anwesenheit eines Katalysators. Dies liegt zum einen an der elektrostatischen Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms und der elektronenreichen π -Bindung, woraus eine hohe Aktivierungsbarriere resultiert. Ein zweiter Grund ist die große energetische Differenz zwischen der N-H-Bindung und der olefinischen Doppelbindung, die die Reaktion ungünstig macht. Schließlich führt die negative Reaktionsentropie dazu, dass sich bei hohen Temperaturen das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschiebt.^[115]

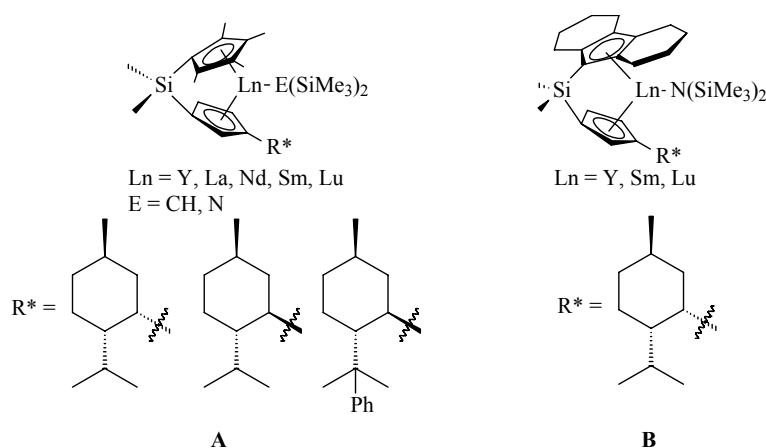
Als Mechanismus der intramolekularen Variante bei der Katalyse mit elektronenarmen Metallatomen wird angenommen, dass zunächst ein Ligand am Metallzentrum durch das Substrat verdrängt wird. Im nächsten Schritt kommt es im Übergangszustand zu einer Anlagerung des Olefins an das Metallzentrum, woraufhin die N-C-Bindungsknüpfung erfolgt. Abschließend wird das Produkt durch ein weiteres Substratmolekül verdrängt (Schema 17).



Schema 17: Mechanismus der intramolekularen asymmetrischen Hydroaminierung nach Marks.^[116]

Da bei der Reaktion von Aminen mit Olefinen ein Stereozentrum entstehen kann, ist vor allem die asymmetrische Variante der Hydroaminierung Gegenstand der aktuellen Forschung. Aktuelle Übersichtsartikel zu diesem Thema finden sich von *Hultzsch*^[115, 117] und *Schulz*.^[118]

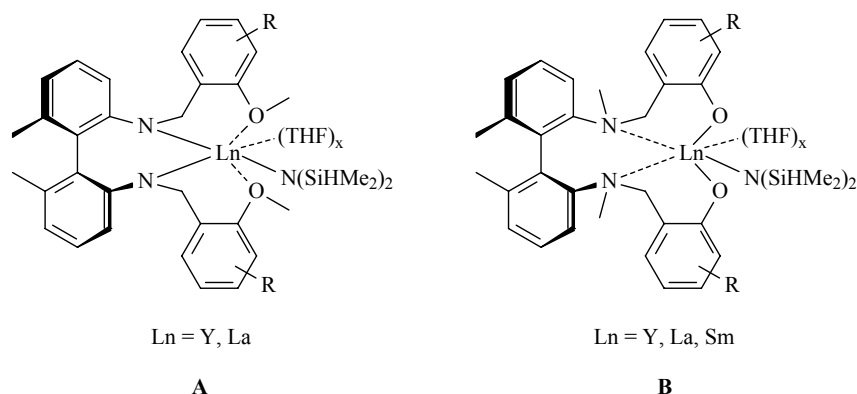
Die ersten Arbeiten zum Thema Hydroaminierung mit Seltenerdmetallkomplexen stammen von der Arbeitsgruppe um *Marks*. Dort konnte gezeigt werden, dass mit Lanthanocen- und *ansa*-Lanthanocenkatalysatoren Stickstoffheterozyklen durch Zyklisierung terminaler Aminoolefine dargestellt werden können.^[116, 119, 120] Ebenfalls von *Marks et al.* stammen die ersten Berichte über die asymmetrische Hydroaminierung (AHA). Hierbei wurden chirale *ansa*-Lanthanocenkatalysatoren, bei denen ein Cyclopentadienid-Ligand eine chirale Menthyl-, Neomenthyl- oder Phenylmenthylgruppe trägt (Schema 18 A), eingesetzt.^[121] Mit diesen Katalysatoren konnte eine Reihe von Pyrrolidinen mit substratabhängigen Enantiomerenüberschüssen von bis zu 74% *ee* dargestellt werden, während 2,5,5-Trimethylpiperidin nur mit niedrigen *ee*-Werten dargestellt werden konnte. Die Substitution des nicht-chiralen Cp-Ringes durch eine Octahydrofluorenylgruppe (Schema 18 B) erbrachte für die Zyklisierung des Piperidins zwar höhere *ee*-Werte, führte jedoch zu niedrigeren *ee*-Werten bei der Synthese der Pyrrolidine.^[122] Mit diesen Katalysatoren konnten auch interne Aminoolefine zyklisiert werden.^[123]



Schema 18: Lanthanocenkatalysatoren zur AHA nach *Marks et al.*

Inspiziert von diesen Arbeiten kam es in den Folgejahren zu einer intensiven Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet. Dabei wurde eine große Zahl an nicht-Lanthanocen Metallkomplexen mit C_2 -symmetrischen Liganden dargestellt und auf ihre katalytische Aktivität in der AHA untersucht.

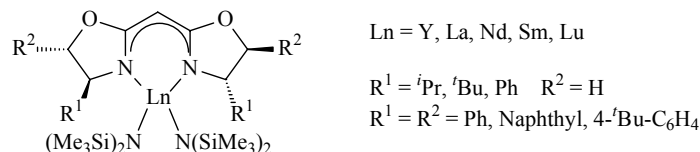
Die ersten Untersuchungen mit nicht-Lanthanocen-Katalysatoren stammen aus der Arbeitsgruppe um *Scott*, die chirale Bisarylamidverbindungen untersuchte (Schema 19 A).^[124] Die Komplexe zeigten jedoch nur mäßige Aktivitäten und *ee*-Werte in der AHA. Das Bisarylrückgrat wurde auch in einer Serie anderer Komplexe mit chiralen Aminophenoxidliganden verwendet (Schema 19 B). Bei 70° C wurde in der 2,2,4-Trimethylpyrrolidinzyklisierung ein *ee*-Wert von 61% erreicht, was erstmals der Größenordnung der von *Marks* berichteten Werte entsprach.^[125, 126]



Schema 19: Beispiele für Hydroaminierungskatalysatoren nach *Scott*.

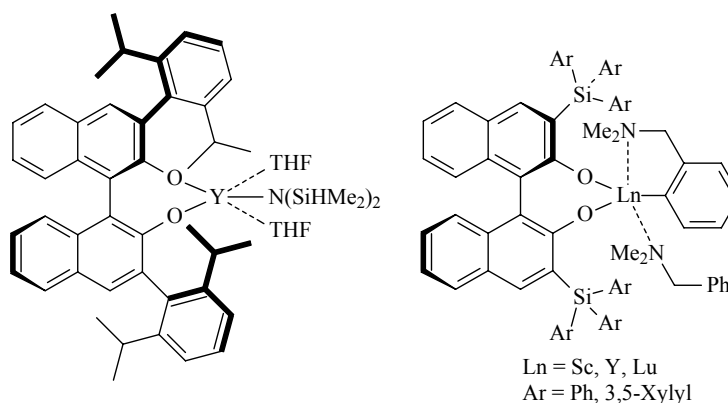
Die nächste vorgestellte Ligandenklasse für die AHA stammt wiederum aus der Arbeitsgruppe von *Marks*. Dort wurden Bisoxazolinat-Seltenerdmetallkomplexe synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität überprüft (Schema 20). Mit der 4,4'-Diphenyl-

substituierten Lanthanverbindung wurde in der Zyklisierung von 2,2,4-Trimethylpyrrolidin ein *ee*-Wert von 67% erreicht.^[127]



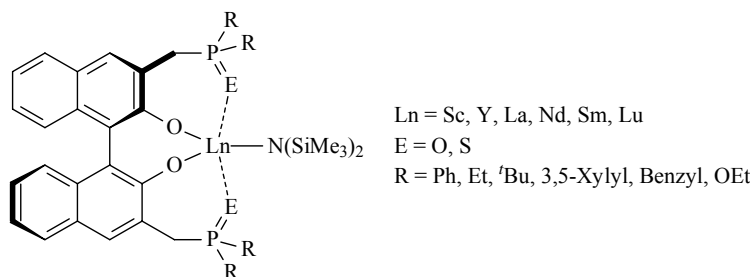
Schema 20: Oxazolin-basierte Hydroaminierungskatalysatoren von Marks.

Um die chirale Induktion am Metallzentrum zu verbessern, wurden Katalysatoren auf Basis des 2,2'-Binaphthyl-Rückgrates entwickelt. *Hultsch* berichtete über Binaphtholatkomplexe, in welchen die 3- und die 3'-Position des Liganden mit sterisch extrem anspruchsvollen Liganden substituiert sind.^[128, 129, 130, 131] So lieferte beispielsweise der Bis(tris(xylyl)silyl)-substituierte Yttriumkomplex bei Raumtemperatur *ee*-Werte von 53% bei der Zyklisierung des 2,2,4-Trimethylpyrrolidins.



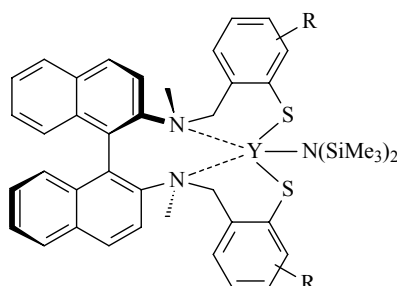
Schema 21: Beispiele für Hydroaminierungskatalysatoren von *Hultsch et al.*

Neben diesen sterisch anspruchsvollen, vom Binaphthol abgeleiteten Liganden entwickelte Marks eine Serie von Binaphtholatkomplexen, die in der 3- und 3'-Position mit Organophosphinoxid und -sulfid-Substituenten versehen sind.^[132] Hierbei konnten in der Zyklisierung zum 2,2,4-Trimethylpyrrolidin *ee*-Werte von bis zu 63% mit einem Neodymkomplex erreicht werden. Allerdings ist die *Turnover*-Rate (TOF) bei diesen Verbindungen bei Raumtemperatur gering.



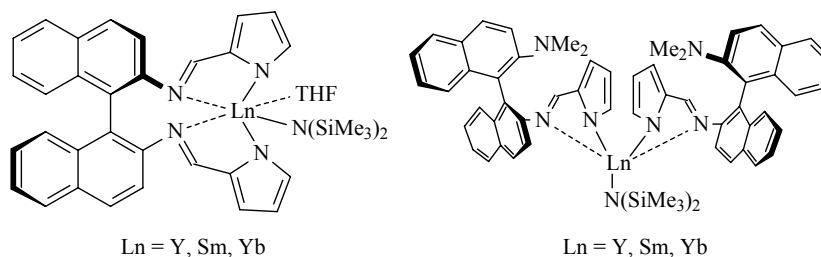
Schema 22: Vom Binaphtholat abgeleitete Hydroaminierungskatalysatoren von *Marks et al.*

Das chirale 2,2'-Binaphthylamin-Rückgrat wurde sowohl als Baustein für Diamidokomplexe als auch für Diaminokomplexe eingesetzt. *Livinghouse* berichtete über Thiolatkomplexe des Yttrium, die mit den von *Scott* entwickelten Aminophenoxidliganden verwandt sind.^[133] Bei 60° C lieferten diese innerhalb weniger Stunden Hydroaminierungsprodukte hohen Ausbeuten und guten *ee*-Werten.



Schema 23: Vom 2,2'-Binaphthylamin abgeleiteter Hydroaminierungskatalysator von *Livinghouse*.

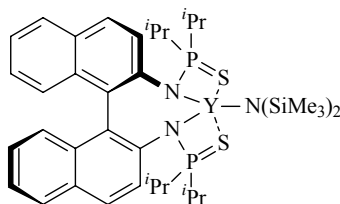
Darüber hinaus berichteten *Zi et al.* von Pyrrolidliganden, die über eine CH-Brücke an das Binaphthylamin ankondensiert sind.^[134] Allerdings zeigten diese Verbindungen lediglich geringe *ee*-Werte in der AHA. Bessere Ergebnisse lieferten Verbindungen, bei denen nur ein Stickstoffatom des Binaphthylamins mit dem Alkenylpyrrol substituiert ist, während das zweite dimethyliert ist. Mit Verbindungen dieses Typs wurde bei der Zyklisierung von 2,2,4-Trimethylpyrrolidin im Falle der Yttriumverbindung ein hoher Umsatz und ein relativ hoher *ee*-Wert von 60% beobachtet.^[135]



Schema 24: Pyrrolid-Seltenerdmetallkomplexe von *Zi*.

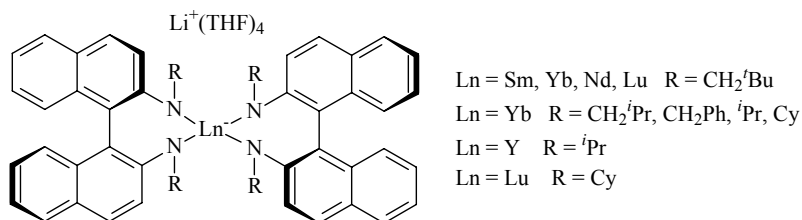
Von der Arbeitsgruppe um *Livinghouse* wurde auch über 2,2'-Binaphthylamidoverbindungen des Yttrium berichtet, in welchen das Stickstoffatom eine

Thiophosphorylgruppe trägt.^[136] Letztere lieferten bei der Zyklisierung des entsprechenden Aminopentens zu 2,2,4-Trimethylpyrrolidin bei Raumtemperatur gute Ausbeuten und *ee*-Werte von 61%.



Schema 25: Thiophosphinamidat-Komplex von *Livinghouse*.

Schließlich wurden in der Arbeitsgruppe um *Collin* eine Reihe ionischer Verbindungen synthetisiert, in welchen das Seltenerdmetallatom zwei Binaphthylamidoliganden trägt.^[137, 138, 139, 140] Die daraus resultierende Ladung wird durch ein Lithiumion, welches von vier THF-Molekülen umgeben ist, ausgeglichen. Die Ytterbium-Verbindung lieferte bei der AHA zu 2,2,4-Trimethylpyrrolidin innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur die gewünschte Verbindung mit einem *ee*-Wert von 75%. Als Mechanismus nahmen die Autoren einen teilweise dissoziativen Mechanismus der Liganden am Seltenerdmetallatom an.



Schema 26: Ionische Hydroaminierungskatalysatoren von *Collin et al.*

Neben den hier vorgestellten Komplexen der Seltenerdmetallatome gibt es noch Berichte über AHA mit Verbindungen, die Metalle der Gruppe 4 enthalten. Hier sind vor allem die Arbeiten der Arbeitsgruppen um *Bergman*,^[141] *Schafer*^[142, 143, 144] und *Livinghouse*^[145] zu nennen. Darüber hinaus existieren Berichte zu Hydroaminierungen mit Metallkomplexen der Gruppen 1 und 2 sowie der späten Übergangsmetalle. Eine detaillierte Ausführung würde allerdings den Rahmen dieser Einleitung überschreiten. Daher sei lediglich auf die oben bereits erwähnten Übersichtsartikel verwiesen.^[115, 117, 118]

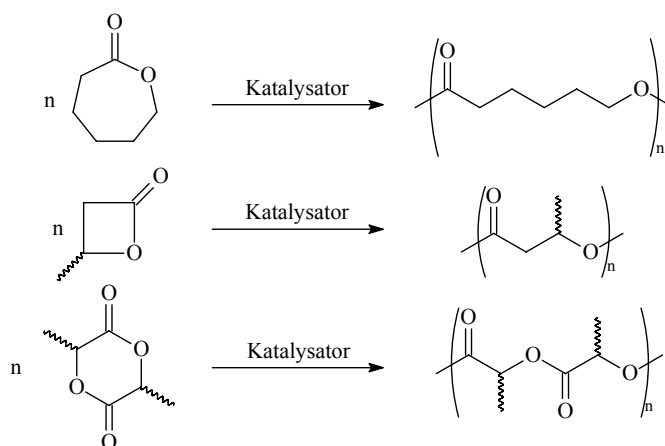
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auf dem Gebiet der (asymmetrischen) Hydroaminierung in den letzten Jahren intensive Forschungstätigkeiten erfolgten. Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt existiert aber noch kein System, welches in der Lage ist, Amine an nicht-aktivierte Doppelbindungen zu addieren, so dass befriedigende Ausbeuten und *ee*-Werte unter milden Reaktionsbedingungen erreicht werden. Darüber hinaus stellt die nicht-

asymmetrische intermolekulare Hydroaminierung eine noch größere Herausforderung dar als die intramolekulare AHA.

1.2.2. Ring-öffnende Polymerisation von zyklischen Estern

Polyester haben in den letzten Jahren starke Aufmerksamkeit als bioabbaubare und bioresorbierbare Materialien erhalten. Vor allem in der Biomedizin finden sie vermehrt als orthopädische Stützmaterialien, Wundabdeckungen, Implantate, Stents oder Wirkstofftransporter für eine gezielte Wirkstoffabgabe Anwendung.^[146, 147, 148]

Bereits seit den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts ist von Seltenerdmetallverbindungen bekannt, dass sie zyklische Ester unter Ringöffnung polymerisieren können. Die am besten untersuchten Ester sind ϵ -Caprolacton (CL), δ -Valerolacton (VL) und Dilactid (LA).



Schema 27: Ring-öffnende Polymerisation der zyklischen Ester am Beispiel von ϵ -Caprolacton, δ -Valerolacton und Dilactid.

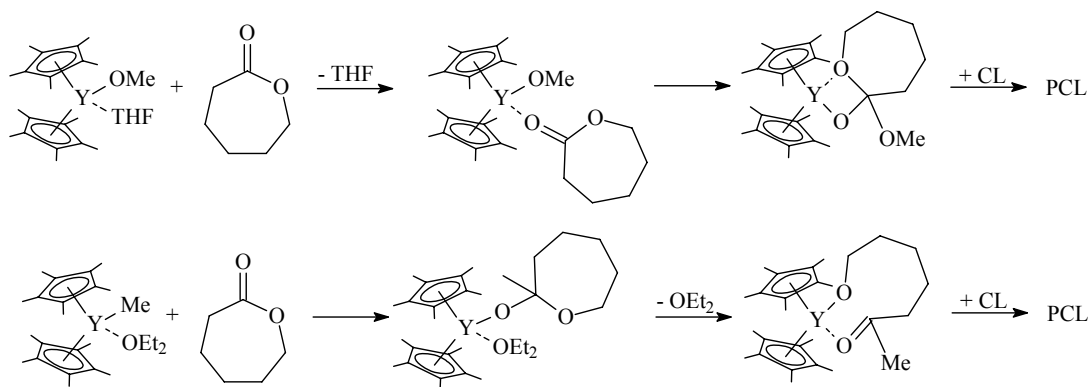
Die ersten Berichte aus dem Jahr 1992 beschäftigten sich mit Alkoholatkomplexen der Seltenerdmetalle. So lieferten Komplexe der Zusammensetzung $[Y_5O(O^iPr)_{13}]$ und $[Y(OCH_2CH_2OEt)_3]$ auf schnelle und kontrollierte Weise Polycaprolacton (PCL).^[149] Mit ähnlichen Katalysatoren konnte auch Dilactid polymerisiert werden.^[150] In der Folgezeit wurde von verschiedenen Gruppen über die Polymerisation von LA mit Yttrium-Alkoxokomplexen der Seltenerdmetalle berichtet, wobei aber die Struktur des Präkatalysators oder Katalysators nicht bestimmt wurde. Die Katalysatoren wurden *in situ* durch Addition von *i*PrOH an Yttriumphenolate oder -amide hergestellt.^[151, 152, 153]

In der Arbeitsgruppe um *Tolman* wurde erstmals die Ring-öffnende Polymerisation (ROP) von LA mit definierten Präkatalysatoren durchgeführt. Die hierbei verwendeten mehrkernigen Yttriumkatalysatoren trugen multidentate Amin-Alkoxidliganden.^[154, 155]

Mit Hilfe von Bisacetylacetonat-*isopropanolat*-Komplexen konnte PCL mit hohen Molekulargewichten und engen Molekulargewichtsverteilungen (Polydispersität (PD) < 1.10) hergestellt werden.^[156]

Da mononukleare Komplexe eine bessere Kontrolle der ROP versprachen, wurden diese in den Folgejahren verstärkt untersucht.

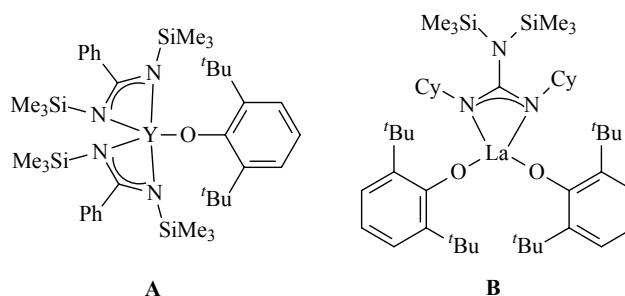
Hierbei spielten wieder wie bei der Hydroaminierung zunächst Dicyclopentadienidverbindungen eine entscheidende Rolle. So konnte zunächst in der Gruppe von *Evans et al.* gezeigt werden, dass zweiwertige Samariumverbindungen in der Lage sind, CL und VL zu polymerisieren.^[157, 158] Da der erste Schritt der Polymerisation im Falle dieser Verbindungen die Oxidation des Samariumatoms beinhaltete, blieb die genaue Konstitution der katalytisch aktiven Spezies unklar. Daher folgte kurz darauf eine Arbeit von *Yasuda et al.*, die über die katalytische Aktivität von Lanthanocenhydriden, -alkylen und -alkoxiden in der ROP berichtete.^[159] Alle diese Verbindungen sind in der Lage, CL und VL zu polymerisieren, wobei die erhaltenen Polymere hohe Molekulargewichte und kleine PD-Werte (PD < 1.20) zeigten. Durch Addition einer äquimolaren Menge CL zu einer Lösung des Katalysators konnte das Addukt des Lactons an das Metallatom mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.



Schema 28: Bildung des Lactonaddukts als erster Schritt der ROP mit Alkoxidverbindungen. Bei Methylverbindungen kommt es im ersten Schritt bereits zum nucleophilen Angriff der Methylgruppe auf das Kohlenstoffatom.

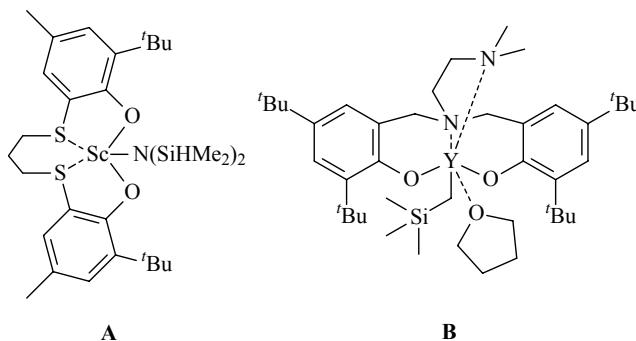
Ähnlich wie bei den Hydroaminierungskatalysatoren kam es in der Folgezeit auch zur Entwicklung cyclopentadienylfreier Polymerisationskatalysatoren für zyklische Ester. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet stammten aus der Arbeitsgruppe um *Tolman*, wo Benzamidinatverbindungen der Seltenerdmetalle zur ROP eingesetzt wurden (Schema 29 A).^[155] Kurz darauf folgte eine Arbeit aus der Arbeitsgruppe um *Arnold* mit Guanidatkomplexen (Schema 29 B).^[160] Mit diesen Verbindungen konnten allerdings lediglich PLA mit niedrigen Molekulargewichten und relativ breiten

Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden. Daneben wurden Berichte über die ROP zyklischer Ester mit Amidinatverbindungen der Seltenerdelemente veröffentlicht.^[161]



Schema 29: Benzamidinat- (A) und Guanidinat-(B)komplexe mit Seltenerdmetallen.

Bei weitem am häufigsten finden sich jedoch berichte über Phenolat-^[162] und Biphenolatkomplexe der Seltenerdmetalle.^[163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170] Häufig tragen die Liganden neben der Alkoholatfunktion weitere Donoratome, welche das Metallatom chelatisierend binden können. So konnte *Okuda* mit Schwefeldonoratom-tragenden Verbindungen PLA ausgehend von *rac*-LA darstellen, in welchem zu 95% eine heterotaktische Verknüpfung der Monomereinheiten erfolgt.^[169] *Cui et al.* konnten unter Verwendung multidentater N-O-Chelatliganden diese Verknüpfungswahrscheinlichkeit sogar auf 99% steigern.^[170]



Schema 30: Bisphenolatkomplexe mit Schwefel-(A) und Stickstoff-(B)-donoratomen.

Abschließend ist zu erwähnen, dass neben den hier vorgestellten Seltenerdmetallverbindungen auch eine Reihe anderer Metallkomplexe in der Lage sind, die ROP von zyklischen Ester zu katalysieren. Die prominentesten Beispiele sind hierbei Aluminium-, Zinn- und Zinkverbindungen. Eine weitergehende Diskussion findet sich in einer Reihe von Übersichtsartikeln, die sich mit der katalytischen Aktivität dieser Verbindungen in der ROP beschäftigen.^[171, 172, 173, 174, 175]

2. Aufgabenstellung

Im Folgenden sollte die Möglichkeit untersucht werden, neue Seltenerdmetallkomplexe mit den Pentafluorphenylamidoliganden BPFPA und BINAF zu synthetisieren. Hierbei sollten möglichst Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{BPFPA})_2\text{LnR}]$ und $[(\text{BINAF})\text{LnR}]$ dargestellt werden, wobei R eine leicht protonierbare Abgangsgruppe wie Alkyl- oder Silylamid sein sollte. Verbindungen dieser Zusammensetzung sollten dann auf ihre Aktivität in der katalytischen intramolekularen Hydroaminierung getestet werden. Darüber hinaus sollte die Aktivität dieser Verbindungen in der Ring-öffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton untersucht werden.

Zur Synthese der Verbindungen sollten verschiedene Strategien verfolgt werden. So sollte die Einführung der Pentafluorphenylamidoliganden durch Salzmetathese mit den Alkalimetallamiden sowie durch Protonierung von Trissilylamido- und Trisalkylverbindungen der Seltenerdmetalle untersucht werden.

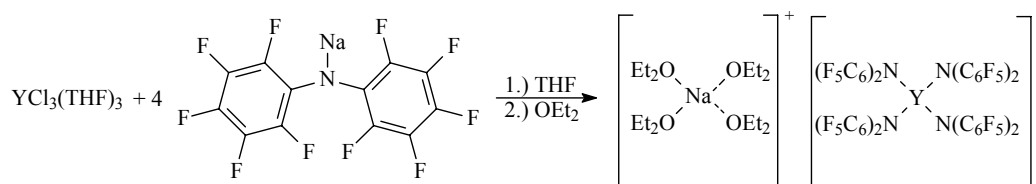
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Seltenerdmetallkomplexe mit dem Bis(pentafluorphenyl)-amidoliganden

3.1.1. Darstellung von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Bis(pentafluorphenyl)-amidoliganden durch Salzmetathesereaktionen

Salzmetathesereaktionen stellen einen seit langem bekannten Zugangsweg zu Amidoverbindungen von Übergangsmetallen dar. Hierzu werden in vielen Fällen Alkalimetallsalze der Amide mit den Halogenidoverbindungen der entsprechenden Metalle umgesetzt. Bei der Reaktion nutzt man die große Gitterenergie der entstehenden Alkalimetallhalogenide, die in vielen Fällen ein Ausfällen desselbigen bedingt. Dadurch wird das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte verschoben.

Durch Umsetzung des deprotonierten Bis(pentafluorphenyl)amin (BPFPA) mit Yttriumtrichlorid sollte versucht werden, die entsprechende monochlorierte Verbindung $[(\text{BPFPA})_2\text{YCl}(\text{THF})_x]$ darzustellen. Da die Neigung der dreiwertigen Seltenerdmetalle bei der Metathesereaktion mit Lithiumsalzen zur Ausbildung ionischer At-Komplexe bekannt ist, wurden die ersten Versuche zur Darstellung dieser Verbindung mit dem Natriumsalz $[\text{Na}(\text{BPFPA})]$ unternommen. Dabei beobachtet man jedoch, dass es bei der Umsetzung zweier Äquivalente $[\text{Na}(\text{BPFPA})]$ mit $[\text{YCl}_3(\text{THF})_3]$ in THF und anschließender Umkristallisierung aus Diethylether zur Ausbildung des At-Komplexes $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ **7** kommt. Dieser kann auch gezielt durch Reaktion der beiden Ausgangsstoffe im Verhältnis 4:1 erhalten werden.



Schema 31: Darstellung von $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ **7**.

Die verwandte Lithiumverbindung $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ konnte im eigenen Arbeitskreis synthetisiert werden.^[23] Die Verbindung wurde in diesem Fall durch Umsetzung von $[\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ mit vier Äquivalenten BPFPA-H und einem Äquivalent $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in einem Gemisch aus THF und Toluol dargestellt.

Durch Umkristallisation aus Diethylether erhält man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$. Verbindung **7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 13 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung, in Tabelle 13 und Tabelle 14 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

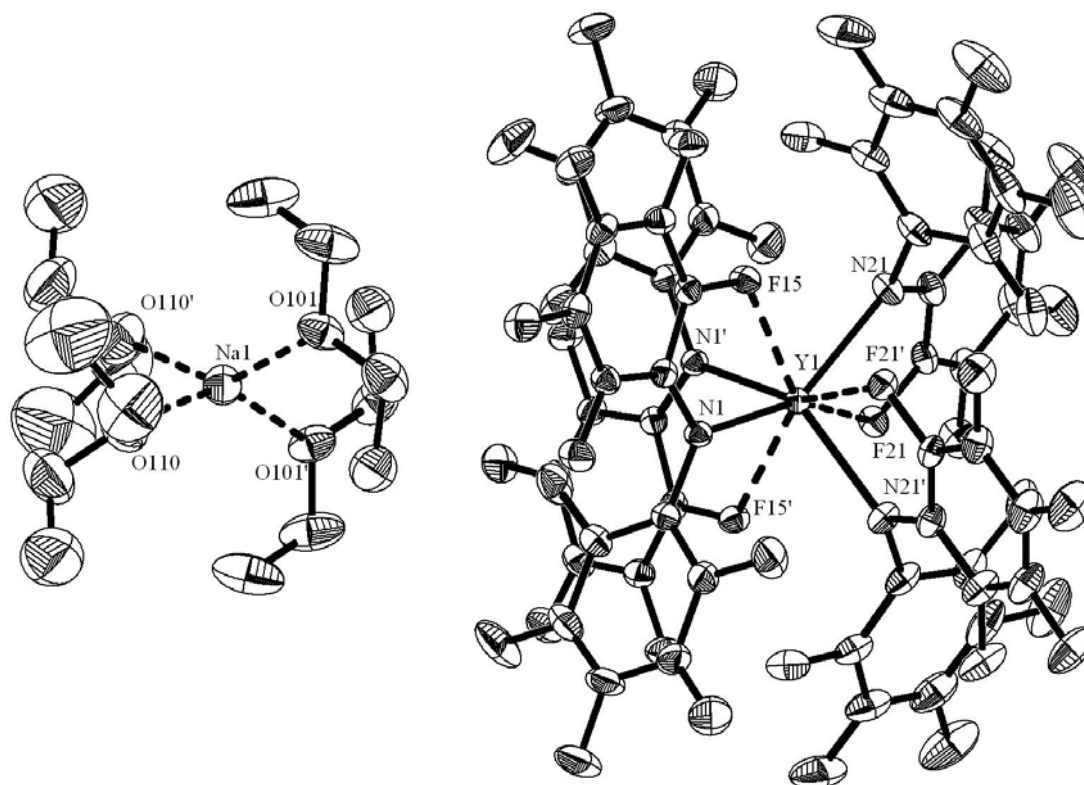


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7**. Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Protonen des Ethermoleküls sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen worden. Koordinative Bindungen sind als unterbrochene Linien dargestellt.

N1-Y1	2.359(2)	N21-Y1	2.356(2)
F15-Y1	2.424(1)	F21-Y1	2.472(1)
C1-N1	1.417(3)	C21-N21	1.380(4)
C11-N1	1.367(3)	C31-N21	1.423(4)
C16-F15	1.377(3)	C22-F21	1.375(3)
Na1-O101	2.330(3)	Na1-O110	2.316(4)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **7** in Å.

N21-Y1-N1	137.4(1)	N1-Y1-F15	66.3(1)
N1'-Y1-N1	94.0(1)	N1-Y1-F15'	83.4(1)
N21'-Y1-N1	94.6(1)	N21-Y1-F21	76.5(1)
N21'-Y1-N21	106.5(1)	N21-Y1-F21	67.1(1)
C11-N1-Y1	121.3(2)	C21-N21-C31	116.4(2)
O101-Na1-O101'	99.9(2)	O110-Na1-O101	97.0(1)

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung **7** in °.

Verbindung 7 besteht aus einem $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4]^+$ -Kation und einem $[\text{Y}(\text{BPFPA})_4]^-$ -Anion, wobei das Kation vom Anion vollständig getrennt ist. Es existieren lediglich vier Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Protonen der Ethermoleküle und Fluoratomen des Anions. Diese sind mit Fluor-Wasserstoffabständen von 2.56 Å bzw. 2.65 Å (Summe der van-der-Waals-Radien: 2.67 Å) relativ lang und spielen damit vermutlich bei der Ausbildung der Struktur keine große Rolle. Das Natriumatom ist verzerrt tetraedrisch von den vier Ethermolekülen koordiniert, wobei die Atomabstände zwischen Natrium- und Sauerstoffatomen 2.32 Å bzw. 2.33 Å betragen.

Das Yttriumatom des Anions ist durch vier Stickstoff und vier Fluoratome koordiniert. Dabei bilden die vier Stickstoffatome ein verzerrtes Tetraeder um das Yttriumatom aus. Die vier Flächen des Tetraeders werden ihrerseits von den vier Fluoratomen überkappt. Jeder der vier BPFPA-Liganden steuert neben seinem Stickstoffatom auch genau ein *ortho*-ständiges Fluoratom zur Koordinationssphäre des Yttriumatoms bei und nimmt damit einen κ^2 -Bindungsmodus ein. Die Abstände zwischen den Yttrium- und Stickstoffatomen betragen jeweils 2.36 Å und sind damit mit den Y-N-Abstände in der oben erwähnten Lithiumverbindung, wo sie im Durchschnitt 2.35 Å betragen, praktisch identisch.^[23] Die Distanzen zwischen dem Yttriumatom und den Fluoratomen betragen 2.42 Å und 2.47 Å. Damit findet man analog zur Lithiumverbindung zwei kurze und zwei lange Abstände, wobei die Abstände hier etwas kürzer sind als in der Lithiumverbindung, wo sie 2.44 Å und 2.45 Å beziehungsweise 2.50 Å und 2.53 Å betragen.

Die Stickstoffatome der Verbindung sind wiederum sp^2 -hybridisiert, was sich im Bindungswinkel von 120° ausdrückt. Interessanterweise beeinflusst die koordinative Fluor-Yttrium-Wechselwirkung die Bindungslängen im Liganden. So ist die N-C_{ipso} -Bindung zum koordinierten Pentafluorphenylrest mit 1.37 Å bzw. 1.38 Å kürzer als die des nicht-koordinierten mit jeweils 1.42 Å. Darüber hinaus findet man eine leichte Bindungsverlängerung der C-F-Bindung an den koordinierenden Fluoratomen auf jeweils 1.38 Å, wobei die anderen Fluor-Kohlenstoff-Bindungslängen zwischen 1.33 Å und 1.35 Å liegen.

Ein interessanter Aspekt bei dieser Struktur ist die vollständige Abschirmung des Yttriumatoms durch die Liganden, so dass praktisch ein großes, nach außen hin fluoriertes Anion entsteht, was besonders bei einer Darstellung im Kalottenmodell deutlich wird (Abbildung 14).

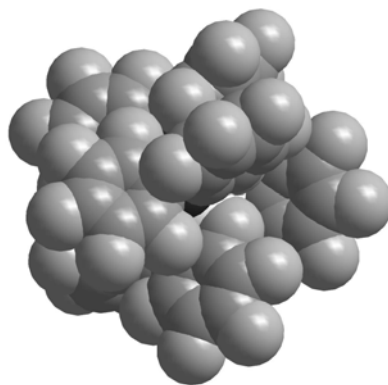
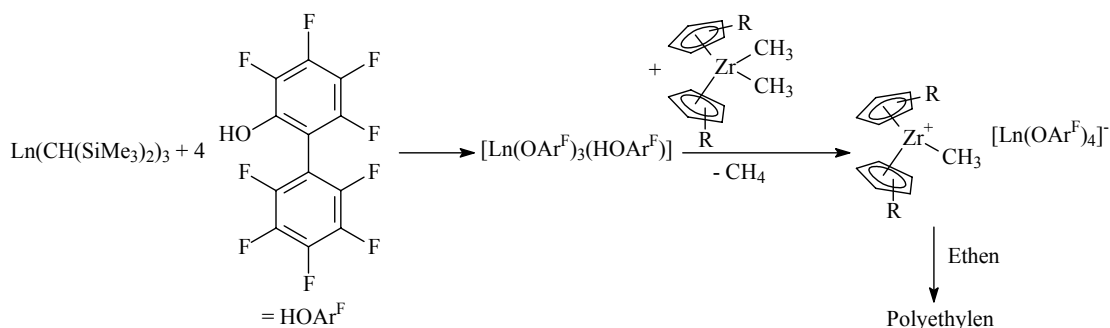


Abbildung 14: Darstellung des $[Y(BPFPA)_4]^-$ -Anions von **7** als Kalottenmodell.

Auf Grund der Größe und des hohen Anteils an Fluorsubstituenten sollte das dargestellte Anion alle nötigen Eigenschaften eines schwach-kordinierenden Anions (*weakly coordinating anion*, WCA) besitzen.^[176, 177] Marks *et al.* konnten durch Umsetzung von Trisalkylverbindungen des Yttrium und Lanthan mit einem Perfluoronaphthol ($HOAr^F$) Verbindungen des Typs $[Ln(OR^F)_3(HOAr^F)]$ darstellen.^[178] Diese Verbindungen waren in der Lage, durch Protonierung Dimethylzirkonocenverbindungen für die katalytische Polymerisation von Ethylen zu aktivieren, wobei das entstehende $[Ln(OAr^F)_4]^-$ -Anion als WCA nicht mit dem Methylzirkonoceniumkation interagiert.



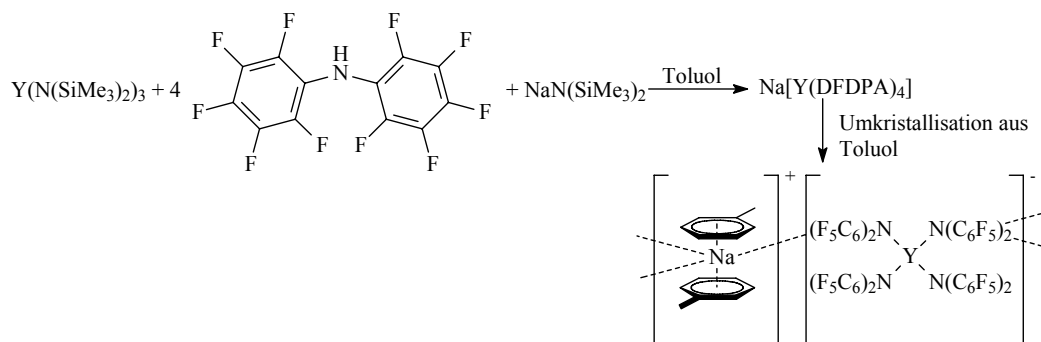
Schema 32: Ethylenpolymerisation mit Lanthanoid-Tetrakisperfluorphenolatanionen ($Ln = La, Y$).

Inspiziert durch diese Arbeiten stellten wir uns die Frage, ob das hier vorgestellte $[Y(BPFPA)_4]^-$ -Anion ebenfalls in der Lage sein könnte, als WCA zu fungieren. Um allerdings eine Verbindung zu erhalten, welche in der Lage ist, Dimethylzirkonocen zu aktivieren, muss zunächst das Natriumion gegen ein Kation ausgetauscht werden, welches mit einer Methylgruppe der Alkylzirkonoceniumverbindung reagieren kann. Hierfür bietet sich vor allem das Trityliumkation (Ph_3C^+) an.

Beim Versuch der Umsetzung von Verbindung **7** mit einem Äquivalent Ph_3CCl in Toluol beobachtet man sofort nach der Zugabe des Trityliumchlorids eine intensive

Gelbfärbung der Reaktionsmischung, die die Bildung des gewünschten resonanzstabilisierten Kations anzeigt. Allerdings verschwindet diese gelbe Farbe bereits nach einigen Minuten wieder. Grund hierfür ist vermutlich die unerwünschte Reaktion des Trityliumions mit dem Diethylether.

Um dennoch das Yttriat-Anion als WCA zu nutzen, wurde versucht, eine etherfreie Variante von Verbindung **7** darzustellen. Da sowohl YCl_3 ohne koordinierende Ethermoleküle als auch das Natriumsalz des Liganden in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln schwerlöslich sind, musste ein anderer Reaktionsweg gewählt werden. Die gewünschte etherfreie Verbindung $\text{Na}[\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ **8** konnte durch Umsetzung von $[\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ mit vier Äquivalenten BPFPA-H und einem Äquivalent $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol gemäß Schema 33 erhalten werden. Rekristallisation aus heißem Toluol lieferte die Verbindung $[\text{Na}(\eta^6\text{-Toluol})_2][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$.



Schema 33: Darstellung von $\text{Na}[\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ **8** und $[\text{Na}(\eta^6\text{-Toluol})_2][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$.

$[\text{Na}(\eta^6\text{-Toluol})_2][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P \bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 15 ist die Molekülstruktur von des Toluoladdukts dargestellt, Tabelle 15 und Tabelle 16 enthalten ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

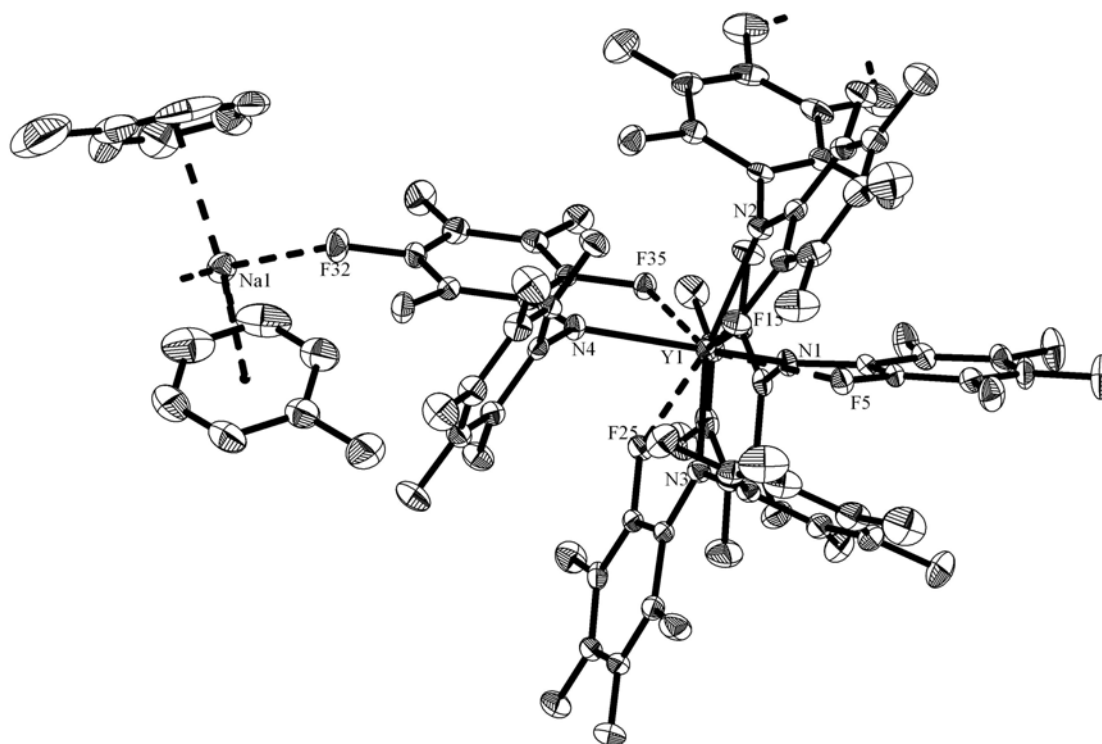


Abbildung 15: ORTEP-Darstellung der Struktur von $[\text{Na}(\eta^6\text{-Toluol})_2][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ im Festkörper. Die Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Stabilisierende Metall-Fluor-Kontakte sind durch unterbrochene Linien dargestellt.

N1-Y1	2.345(3)	N2-Y1	2.352(3)
N3-Y1	2.352(3)	N4-Y1	2.349(2)
F5-Y1	2.499(2)	F15-Y1	2.473(2)
F25-Y1	2.503(2)	F35-Y1	2.423(2)
F18'-Na1	2.450(3)	F19'-Na1	2.752(3)
F32-Na1	2.420(2)	C1-N1	1.392(4)
C7-N1	1.424(4)	C13-N2	1.387(4)
C19-N2	1.401(4)	C25-N3	1.386(4)
C31-N3	1.425(4)	C37-N4	1.385(4)
C43-N4	1.411(4)		

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung $[\text{Na}(\eta^6\text{-Toluol})_2][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ in Å.

N1-Y1-N2	88.8(1)	N1-Y1-N3	106.9(1)
N1-Y1-N4	134.8(1)	N3-Y1-N2	139.5(1)
N4-Y1-N2	102.4(1)	N4-Y1-N3	92.5(1)
C1-N1-C7	114.5(3)	C13-N2-C19	118.2(3)
C25-N3-C31	115.7(3)	C37-N4-C43	118.0(2)
F32-Na1-F18'	109.4(1)	F32-Na1-F19'	64.3(1)
F18'-Na1-F19'	61.3(1)		

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung $[\text{Na}(\eta^6\text{-Toluol})_2][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ in °.

Ähnlich wie Verbindung **7** besteht die Verbindung $[\text{Na}(\eta^6\text{-Toluol})_2][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ aus getrenntem Kation und Anion. Das Natriumion wird hierbei von den beiden Toluolmolekülen

und drei Fluoratomen aus zwei verschiedenen Anionen koordiniert. Interessant ist hierbei, dass offenbar in Ermangelung stärkerer Wechselwirkungen des Kations die beiden Toluolmoleküle einen η^6 -Bindungsmodus zum Natriumion einnehmen. Der Abstand zwischen den Ebenen der Toluolmoleküle und dem Natriumion beträgt 2.62 Å bzw. 2.63 Å, wobei die beiden Ebenennormalen mit dem Natriumion einen Winkel von 124.7° bilden. Dieser Koordinationsmodus ist laut Recherche in der Cambridge Crystallographic Database der erste Fall, in welchem zwei isolierte, neutrale Arenmoleküle η^6 -sandwichartig an ein Natriumion gebunden sind. Es existieren lediglich einige Berichte von subvalenten Gallium- und Germaniumverbindungen des Typs $\text{Na}_{1-2}\text{ArEEAr}$ ($\text{E} = \text{Ga}, \text{Ge}$) und $\text{Na}_2\text{ArGe}(\text{H})_2\text{GeAr}$ mit sperrigen Terphenylliganden, bei welchen Natriumionen zwischen zwei *ortho*-Arylresten pinzettenartig koordiniert sind.^[179, 180, 181] Die Arylebenen-Natriumabstände liegen bei diesen Verbindungen zwischen 2.53 Å und 2.63 Å. Darüber hinaus existiert ein Bericht über eine doppelte η^6 -Aryl-Natriumkoordination in der Verbindung $\text{Na}_2(\text{PhCCPh}) \cdot 2 \text{OEt}_2$.^[182] Hier liegen die Bindungslängen bei 2.49 Å und 2.57 Å. Die generell etwas kürzeren Distanzen zwischen den Ebenen der Arylringe in den Literaturverbindungen, im Vergleich zu den in $[\text{Na}(\eta^6\text{-Toluol})_2][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ beobachteten sind wegen der Ladung der Anionen, an welchen sich die Arylringe befinden, nicht überraschend.

Die Koordinationssphäre des Natriumions wird durch drei Fluoratome komplettiert. Dabei existieren zwei kürzere Natrium-Fluorkontakte mit Abständen von 2.42 Å und 2.45 Å und ein deutlich längerer Natrium-Fluorkontakt mit einem Abstand von 2.75 Å. Vernachlässigt man diesen sehr langen Kontakt zunächst und betrachtet lediglich das Zentroide der Toluolringe mit den kürzeren Fluorkontakten, so findet man eine verzerrt tetraedrische Koordination um das Natriumatom. Das dritte Fluoratom überkappt eine Fläche des Tetraeders. In Abbildung 16 ist die Koordination des Natriumatoms mit allen relevanten Bindungsparametern dargestellt.

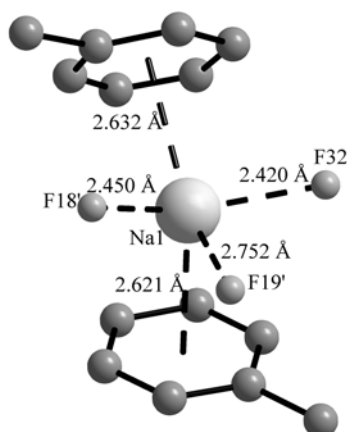


Abbildung 16: Koordination des Natriumkations in $[\text{Na}(\eta^6\text{-Toluol})_2][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ mit allen relevanten Bindungslängen.

Das Anion zeigt ähnliche strukturelle Parameter wie in Verbindung **7**. So ist das Yttriumatom wiederum von vier BPFPA-Liganden umgeben, von denen jeder einen η^2 -Bindungsmodus einnimmt. Dabei bilden die vier Stickstoffatome der Liganden wiederum ein verzerrtes Tetraeder um das Yttriumatom aus. Die Bindungslängen betragen 2.35 Å und liegen damit in demselben Bereich wie bei Verbindung **7**. Die Fluoratome überkappen wiederum die Flächen des Tetraeders und komplettieren somit die Koordinationssphäre des Yttriumatoms. Die Atomabstände zwischen Yttrium- und Fluoratomen liegen zwischen 2.42 Å und 2.50 Å, wobei hier keine klare Unterscheidung zwischen Gruppen kürzerer und längerer Bindungen möglich ist.

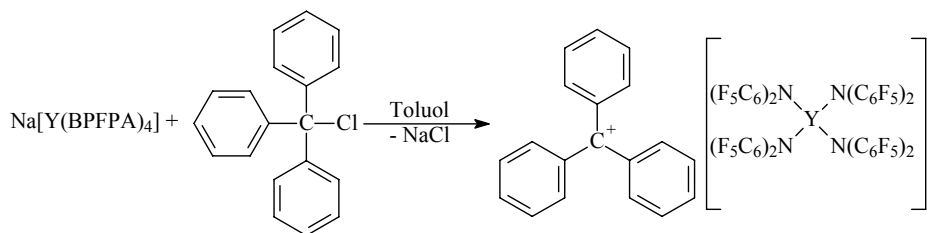
Ebenfalls analog zu Verbindung **7** liegen die Stickstoffatome sp^2 -hybridisiert vor, was sich in Bindungswinkeln um 120° ausdrückt. Darüber hinaus ist erneut ein Unterschied in den Bindungslängen zwischen koordinierenden und nicht-koordinierenden Pentafluorphenylresten zu beobachten. Analog zu Verbindung **7** findet man eine leichte Verkürzung der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen und eine geringe Verlängerung der Bindungen zwischen Metall-koordinierten Fluoratomen und den daran gebundenen Kohlenstoffatomen. In Tabelle 17 sind durchschnittliche Bindungslängen der bekannten Vertreter des Typs $[\text{A}[\text{M}(\text{BPFPA})_4]]$ (A = solvatisiertes Alkalimetallion, M = Y oder Ti) aufgelistet.

Verbindung	M-N	M-F _{koord.}	N-C _{koord.}	N-C _{frei}	C-F _{koord.}	C-F _{frei}
$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ ^[23]	2.346	2.478	1.375	1.416	1.383	1.345
$[\text{Na}(\text{OEt})_4][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ 7	2.358	2.448	1.373	1.420	1.376	1.342
$[\text{Na}(\text{Tol})_2][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$	2.350	2.474	1.388	1.415	1.381	1.345
$[\text{Na}(\text{THF})_2][\text{Ti}(\text{BPFPA})_4]$ ^[183]	2.039	---	1.424*	1.417	1.362*	1.344

Tabelle 17: Durchschnittliche Bindungslängen (in Å) der Verbindungen $[\text{A}[\text{M}(\text{BPFPA})_4]]$. Es ist zu beachten, dass die Titanverbindung keine Ti-F-Wechselwirkungen ausbildet, sondern lediglich eine Koordination der Pentafluorphenylreste an das Natriumion erfolgt (*).

Man erkennt hierbei, dass die Bindungslängen der drei Yttriat-Verbindungen ausgesprochen ähnlich sind. In allen Verbindungen wird beim Vergleich koordinierter und nicht-koordinierter Pentafluorphenylreste im koordinierten Fall eine Verkürzung der C-N-Bindungen sowie eine Verlängerung der C-F-Bindungen zu den koordinierenden *ortho*-Fluoratomen beobachtet. Diese Bindungsverlängerung lässt sich als wichtiges Indiz für das Vorliegen einer F-Metall-Wechselwirkung deuten.

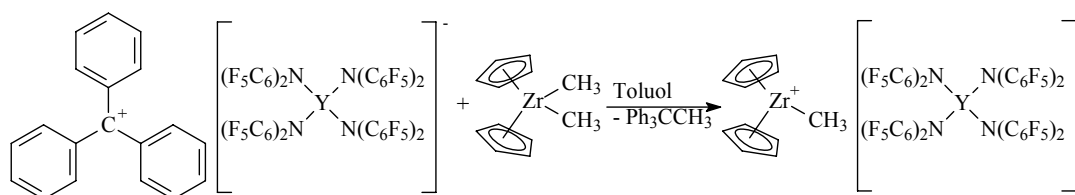
Wie bereits im Falle von Verbindung **7** sollte nun versucht werden, das Natriumion von Verbindung **8** gegen ein Trityliumkation auszutauschen. Das entstehende Trityliumsalz sollte dann in der Lage sein, Dimethylzirkonocen für die Polymerisationskatalyse zu aktivieren. Bei der Umsetzung einer toluolischen Suspension von Verbindung **8** mit einer Lösung von Triphenylmethylchlorid in Toluol wird wiederum augenblicklich eine intensive Gelbfärbung der entstehenden Suspension beobachtet. Im Gegensatz zur Reaktion mit Verbindung **7** bleibt hier aber die gelbe Farbe der Lösung, die durch den Chromophor $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ hervorgerufen wird, mehrere Tage lang bestehen. Daher ist davon auszugehen, dass sich die gewünschte Trityliumverbindung gebildet hat und diese auch über eine gewisse Stabilität verfügt.



Schema 34: Darstellung des Trityliumsalzes $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$.

Versucht man allerdings nach Filtration der Suspension das Trityliumsalz durch Einengen der Lösung zu isolieren, so beobachtet man eine Grünfärbung der Lösung, sobald die Lösung eine gewisse Konzentration erreicht hat. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des verbleibenden Restes lieferten lediglich nicht interpretierbare Ergebnisse. Versuche das Trityliumsalz durch Kristallisation bei -80°C zu erhalten, blieben leider ebenfalls erfolglos.

Beim Versetzen der Reaktionsmischung nach Filtration mit einer Lösung von Dimethylzirkonocen in Toluol wird sofort ein Verschwinden der intensiven gelben Farbe beobachtet und es entsteht eine farblose Lösung, was auf die Bildung des Zirkonoceniumkations hinweist.



Schema 35: Bildung des Zirkonoceniumkations durch Abstraktion einer Methylgruppe aus Dimethylzirkonocen mit Hilfe des Trityliumsalzes.

Um die Bildung des Trityliumions zu untermauern wurde die beschriebene Reaktionsfolge im NMR-Maßstab durchgeführt. Die dabei erhaltenen ^1H -NMR-Spektren sind in Abbildung 17 dargestellt.

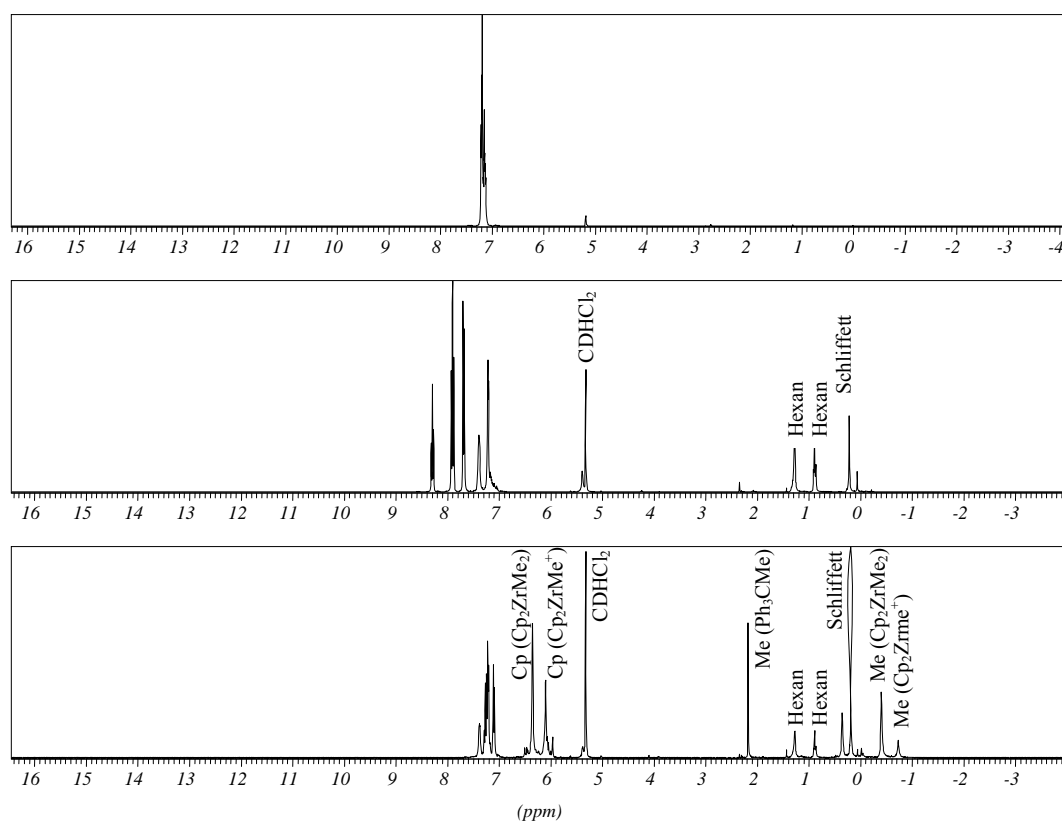


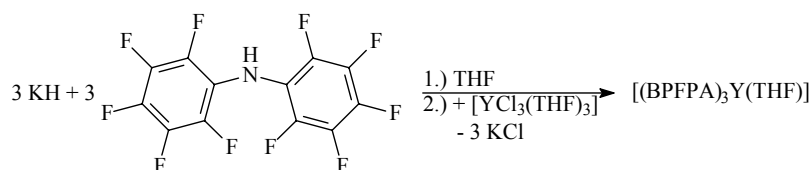
Abbildung 17: ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, CD_2Cl_2) von Ph_3CCl (oben), Ph_3CCl mit einem Äquivalent $\text{NaY}(\text{BPFPA})_4$ (Mitte) und Ph_3CCl mit einem Äquivalent $\text{NaY}(\text{BPFPA})_4$ und einem Äquivalent Cp_2ZrMe_2 (unten).

Dabei zeigt sich dass das Trityliumchlorid von Verbindung **8** vollständig umgesetzt wurde, sich aber auf Grund der Zahl der Signalgruppen im aromatischen Bereich mindestens zwei verschiedene Spezies gebildet haben. Bei einer glatt verlaufenen Reaktion wären in dieser Region lediglich drei Signalgruppen für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen des Trityliumions zu erwarten gewesen. Nach Zugabe des Überschusses an Dimethylzirkonocen werden eine Reihe neuer Signale beobachtet. Zum einen verändern die Signallagen im

aromatischen Bereich deutlich ihre Lage und gleichzeitig erscheint ein neues Signal bei 2.17 ppm, welches durch Vergleich mit den Literaturwerten der Verbindung Ph_3CMe zugeordnet werden kann.^[184] Darüber hinaus finden sich neben den Signalen des Dimethylzirkonocens bei -0.41 ppm und 6.35 ppm zwei neue Signale im Intensitätsverhältnis 3:10 bei -0.73 ppm und 6.09 ppm, die von der neu gebildeten Dimethylzirkonoceniumspezies stammen.

Beim Einleiten von Ethylen in eine stark verdünnte Lösung der Zirkonoceniumverbindung wird sofort eine Zunahme der Viskosität und die Bildung eines polymeren Feststoffs beobachtet. Nach einer Stunde wurde die Ethylenzugabe beendet, die Katalysatorreste mit einem Gemisch aus Ethanol und Salzsäure zerstört und das Polymer durch Filtration abgetrennt. Man erhält 2.32 g Polyethylen mit einem mittels DSC-Messung bestimmten Schmelzpunkt von 138° C. Dies entspricht einer Katalysatoraktivität von 46.4 kg Polymer/mol Katalysator·atm Ethylen·h. *Marks* erreichte bei seinen Versuchen mit Dimethylzirkonocen eine deutlich höhere Aktivität von 5900 kg Polymer/mol Katalysator·atm Ethylen·h, wobei hier die Reaktion nur für 30 Sekunden durchgeführt wurde und keine Untersuchungen zur Langzeitstabilität des Katalysators durchgeführt wurden.

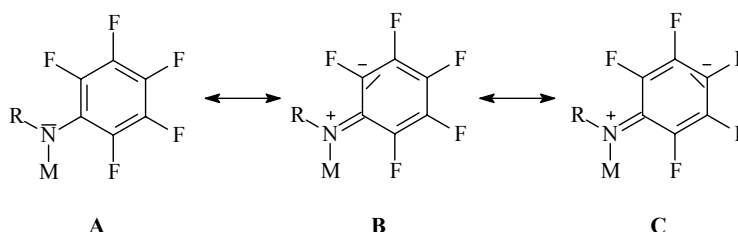
Wie gezeigt ist das Natriumsalz des Bis(pentafluorphenyl)amins ebenso wie das Lithiumsalz nicht zur Darstellung neutraler Yttriumkomplexe geeignet. Daher wurde versucht die gewünschte Yttriumverbindung $[(\text{BPFPA})_2\text{YCl}(\text{THF})_x]$ durch Umsetzung von $[\text{YCl}_3(\text{THF})_3]$ mit zwei Äquivalenten des *in situ* dargestellten Kaliumsalzes $\text{K}(\text{BPFPA})(\text{THF})_x$ zu generieren. Allerdings stellt man nach der Aufarbeitung fest, dass die Reaktion direkt bis zur homoleptischen Verbindung $[(\text{BPFPA})_3\text{Y}(\text{THF})]$ **9** verläuft.



Schema 36: Darstellung von $[(\text{BPFPA})_3\text{Y}(\text{THF})]$ **9** durch Salzmetathese.

Verbindung **9** konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch CHN-Mikroanalyse charakterisiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man die Resonanzen der Protonen am THF-Molekül bei 1.09 ppm und 3.53 ppm. Damit sind die Resonanzen verglichen mit freiem THF leicht ins Hochfeld verschoben. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden drei Signalgruppen bei -154.04 ppm (*o*-F), -162.85 ppm (*m*-F) und -166.59 ppm (*p*-F) beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass die Pentafluorphenylreste bei Raumtemperatur frei rotieren können, wodurch alle sechs Reste äquivalent werden. Während bei den Verschiebungen der Signale auffällt, dass *ortho*- und *meta*-Fluoratome lediglich

geringe Verschiebungen im Vergleich zu BPFPA-H erfahren, ist das Signal der *para*-Fluoratome um über 3 ppm ins Hochfeld verschoben. Dies lässt sich bei Betrachtung der Resonanzstrukturen des anionischen Liganden verstehen, die in dargestellt sind. So trägt wohl vor allem die Resonanzstruktur C, in welcher die negative Ladung des Liganden am *para*-Kohlenstoffatom lokalisiert ist, zur elektronischen Struktur im Liganden bei.



Schema 37: Resonanzstrukturen des koordinierten Pentafluorphenylamidoliganden.

Durch Abkühlen einer Lösung von Verbindung **9** in einem Gemisch aus Hexan und THF konnten Einkristalle gewonnen werden, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 18 dargestellt, während in Tabelle 18 und Tabelle 19 ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben sind.

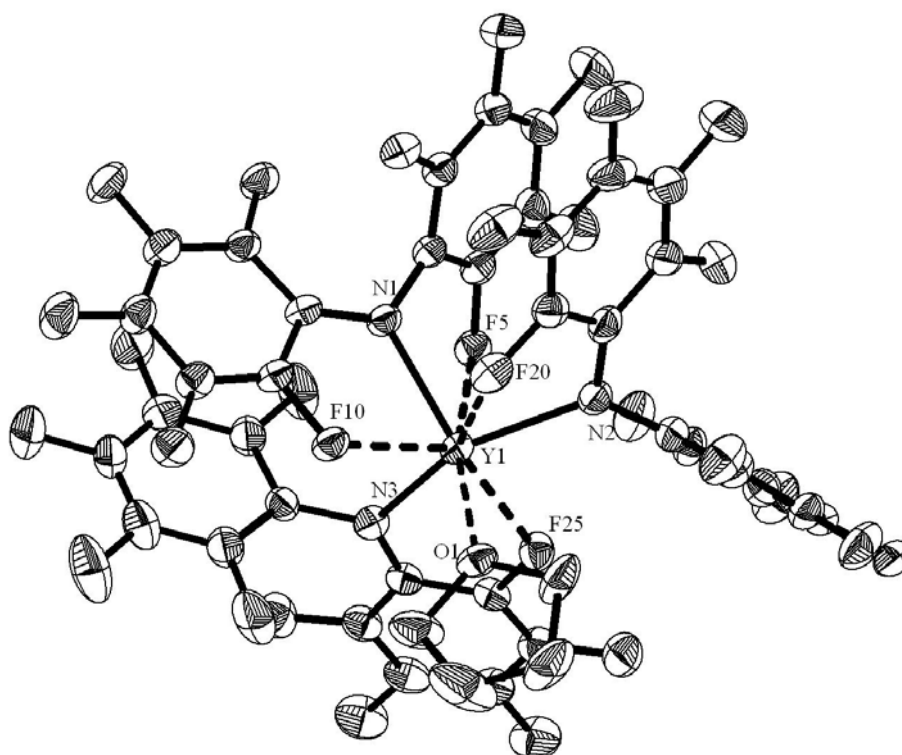


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **9**. Die thermischen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Wasserstoffatome des THF-Moleküls sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Koordinative Bindungen sind als unterbrochene Linien dargestellt.

N1-Y1	2.298(3)	N2-Y1	2.295(3)
N3-Y1	2.294(3)	O1-Y1	2.288(2)
F5-Y1	2.771(2)	F10-Y1	2.486(2)
F20-Y1	2.605(2)	F25-Y1	2.445(2)
C1-N1	1.396(5)	C7-N1	1.380(5)
C19-N2	1.396(5)	C13-N2	1.405(5)
C30-N3	1.380(5)	C31-N3	1.415(5)
C6-F5	1.366(4)	C12-F10	1.384(4)
C24-F20	1.366(5)	C25-F25	1.386(5)

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **9** in Å.

N2-Y1-N1	99.5(1)	N3-Y1-N1	97.6(1)
O1-Y1-N1	138.1(1)	N3-Y1-N2	139.0(1)
O1-Y1-N2	95.7(1)	O1-Y1-N3	96.0(1)
C7-N1-C1	122.3(3)	C19-N2-C13	114.8(3)
C30-N3-C31	119.3(3)		

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung **9** in °.

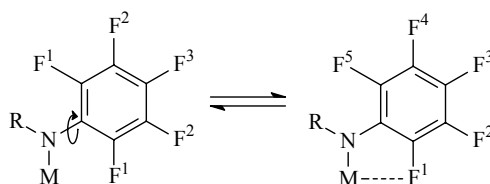
Das Yttriumatom in Verbindung **9** ist von den drei Stickstoffatomen der BPFPA-Liganden, dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls und vier Fluoratomen der BPFPA-Liganden koordiniert. Dabei nehmen zwei BPFPA-Liganden den bereits bekannten κ^2 -Bindungsmodus ein, während der dritte Ligand κ^3 an das Y-Atom gebunden ist. Die Stickstoffatome bilden zusammen mit dem Sauerstoffatom ein stark verzerrtes Tetraeder um das Yttriumatom aus, dessen vier Flächen von den vier koordinierenden Fluoratomen überkappt sind. Die Abstände zwischen den Yttrium- und den Stickstoffatomen liegen zwischen 2.28 Å und 2.30 Å und sind damit um etwa 0.05 Å kürzer als die Bindungslängen in den Verbindungen **7** und $[\text{Na}(\eta^6\text{-Toluol})_2][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da nun statt eines Anions ein neutrales Molekül vorliegt, wodurch die Bindungen zu den elektronegativen Liganden gestärkt werden. Die Bindungslängen sind auch kürzer als in den bisher in der Literatur berichteten Y-N-Bindungen, bei denen das Yttrium in der Koordinationszahl acht vorliegt. So liegen in einer Trispyrazolatyttriumverbindung, die von *Rheingold et al.* beschrieben wurde, die Bindungslängen zwischen 2.32 Å bis 2.40 Å,^[185] während sie in einer von *Matsuo et al.* berichteten Trispyrrolatverbindung zwischen 2.31 Å und 2.40 Å betragen.^[186] Im Vergleich dazu beträgt die Bindungslänge in $[\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ 2.22 Å, wobei das Yttriumatom dort lediglich die Koordinationszahl drei aufweist.^[187]

Interessant ist zudem die Tatsache, dass der Yttrium-Sauerstoffabstand zum Sauerstoffatom des THF-Moleküls mit 2.29 Å sehr kurz ist. Diese Bindung besitzt die kürzeste bislang für die Koordination eines THF-Moleküls an ein Yttriumatom mit der Koordinationszahl acht beobachtete Bindungslänge. Die bislang berichteten Werte liegen

zwischen 2.30 Å und 2.45 Å.^[188] Dieser ausgesprochen kurze Bindungsabstand und die damit einhergehende relativ starke Anbindung des THF-Moleküls geben einen klaren Hinweis auf den stark Lewis-aciden Charakter des Metallatoms, welcher durch die stark elektronenziehenden Liganden verstärkt wird.

Interessanterweise existieren wie in Verbindung **7** zwei kürzere und zwei längere Yttrium-Fluor-Wechselwirkungen. Die Distanzen zwischen den Atomen betragen für die kürzeren Abstände 2.45 Å und 2.49 Å und für die längeren 2.61 Å und 2.77 Å. Ähnlich wie in den oben vorgestellten Verbindungen sind die C-F-Bindungen zu den koordinierenden Fluoratomen im Vergleich zu den Bindungen zu nicht-koordinierenden Fluoratomen geringfügig verlängert und liegen im Bereich zwischen 1.37 Å und 1.39 Å.

Bei der hier ermittelten Molekülstruktur stellte sich die Frage, ob es möglich wäre, die in Lösung beobachtete Rotation der Pentafluorphenylringe bei tiefen Temperaturen zu unterbinden. Damit sollten dann für jeden koordinierten Pentafluorphenylrest fünf statt der bei freier Rotation beobachteten drei Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum beobachtet werden, da nun alle Fluoratome unterschiedliche chemische Umgebungen besitzen (Schema 38).



Schema 38: Veränderung der Zahl der Signalgruppen einer Pentafluorphenylgruppe bei der Koordination derselben an ein Metallatom über eine Metall-*ortho*-Fluor-Wechselwirkung.

Vor diesem Hintergrund wurden von Verbindung **9** temperaturabhängige ¹⁹F-NMR-Spektren in Toluol aufgenommen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind Abbildung 19 gezeigt.

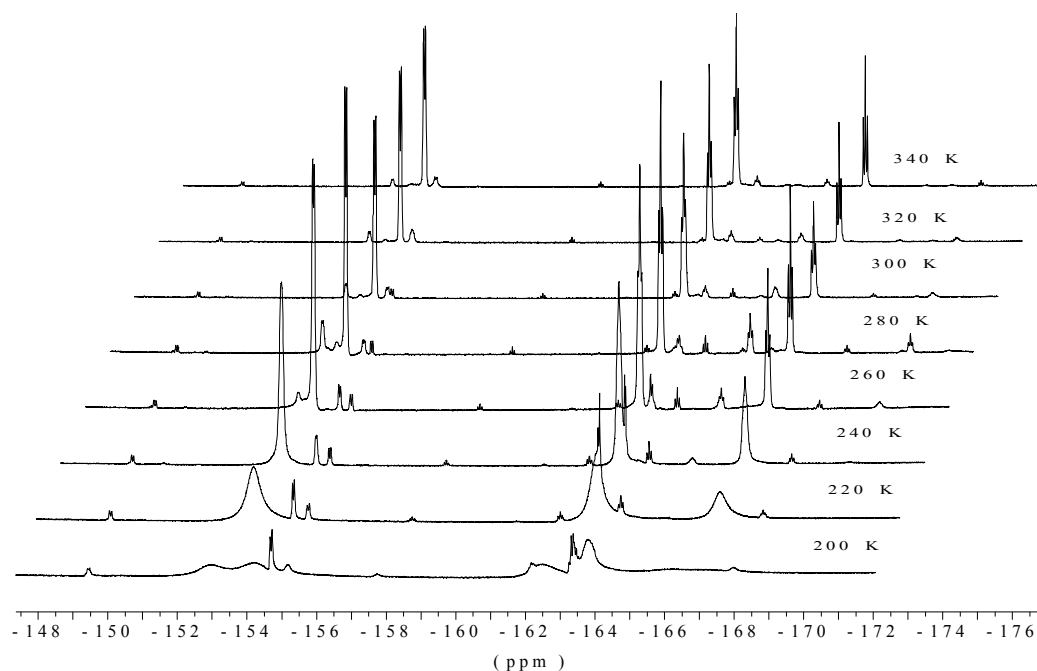


Abbildung 19: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren (376 MHz, d^8 -Toluol) von $[(\text{BPFPA})_3\text{Y}(\text{THF})]$ im Bereich zwischen 220 K und 360 K.

Dabei wird beobachtet, dass die Signale bis zu einer Temperatur von 220 K nicht vollständig getrennt, sondern lediglich verbreitert sind. Daher ist es nicht möglich durch Linienformanalyse die Aktivierungsenthalpie der Rotation zu bestimmen.

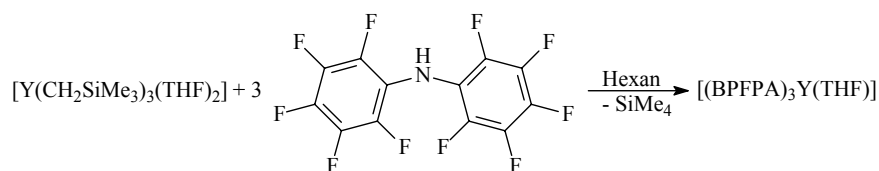
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Salzmetathesereaktion mit $[\text{Na}(\text{BPFPA})]$ nicht zur Darstellung von Verbindungen des Typs $[(\text{BPFPA})_2\text{YCl}(\text{THF})_x]$ eignet. Stattdessen kommt es zur Bildung von At-Komplexen. Während das Etherat des At-Komplexes **7** nicht zur Stabilisierung von Trityliumkationen geeignet ist, gelingt dies mit der entsprechenden etherfreien Verbindung **8**. Die so gebildete Trityliumspezies ist in der Lage, eine Methylgruppe aus Dimethylzirkonocen zu abstrahieren, und das so gebildete Zirkonoceniumkation ist aktiv in der katalytischen Polymerisation von Ethylen. Die Metathesereaktion mit dem Kaliumsalz von BPFPA liefert dagegen die homoleptische Verbindung $[(\text{BPFPA})_3\text{Y}(\text{THF})]$ **9**.

3.1.2. Umsetzungen von Bis(pentafluorphenyl)amin mit Seltenerdmetall-trisalkylverbindungen

Da durch Salzmetathese keine Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{BPFPA})_2\text{YCl}(\text{THF})_x]$ darstellbar waren, wurde versucht, ausgehend von Trisalkylverbindungen der Seltenerdmetalle $[\text{LnR}_3(\text{THF})_x]$ Verbindungen des Typs $[(\text{BPFPA})_2\text{LnR}(\text{THF})_x]$ darzustellen.

Auf Grund der großen Radien der Seltenerdmetallatome bieten sich vor allem sperrige silylierte Alkylreste zur Stabilisierung von neutralen homoleptischen Komplexen an. So finden sich für die kleineren Seltenerdmetallatome Berichte über homoleptische Verbindungen mit dem $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Rest. Diese lassen sich durch Salzmetathese aus den entsprechenden Seltenerdmetalltrichloriden und den Lithiumalkylen darstellen.^[189]

Die auf diese Weise erhaltene Yttriumverbindung $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2]$ wurde mit zwei Äquivalenten BPFPA-H bei tiefen Temperaturen in Hexan umgesetzt. Es zeigte sich jedoch, dass nicht die gewünschte Verbindung $[(\text{BPFPA})_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_x]$ isoliert werden kann. Vielmehr kommt es zur Bildung der bereits bekannten Verbindung $[(\text{BPFPA})_3\text{Y}(\text{THF})]$ **9**, welche leicht im ^{19}F -NMR-Spektrum identifiziert werden kann.



Schema 39: Darstellung von Verbindung **9** durch Aminolyse der homoleptischen Trisalkylverbindung.

Die Yttriumverbindung $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2]$ scheint daher als Edukt nur bedingt geeignet zu sein, da sie für die Aminolysereaktion zu reaktiv ist. Eine mögliche Alternative stellt die Verwendung sterisch anspruchsvollerer Alkylreste z. B. dem $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Rest dar. Die homoleptischen Verbindungen des Typs $[\text{Ln}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ sind für zahlreiche Elemente der Seltenerdmetalle bekannt. Allerdings ist ihre Synthese relativ aufwendig, da die Trisalkyle nicht direkt aus den Chloriden synthetisiert werden können, sondern diese zuerst in Phenolate überführt werden müssen.^[189]

Mit diesem Alkylrest konnte hier unter anderem die homoleptische Lutetiumverbindung^[190] dargestellt und in dieser Arbeit erstmals strukturell charakterisiert werden. Durch Kristallisation der Verbindung aus Pentan bei -30°C konnten farblose Einkristalle gewonnen werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\ 3_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und einem Molekül Pentan pro Formeleinheit. Da dieses stark fehlgeordnet ist und nicht verfeinert werden konnte, wurde es mit dem SQUEEZE-Befehl des PLATON-Programmpakets entfernt.^[191] Die Protonen am Methin-Kohlenstoff sowie an der dem Metall am nächsten stehenden Methylgruppe wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und anschließend isotrop verfeinert. Abbildung 20 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung und Tabelle 20 und Tabelle 21 geben ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung an.

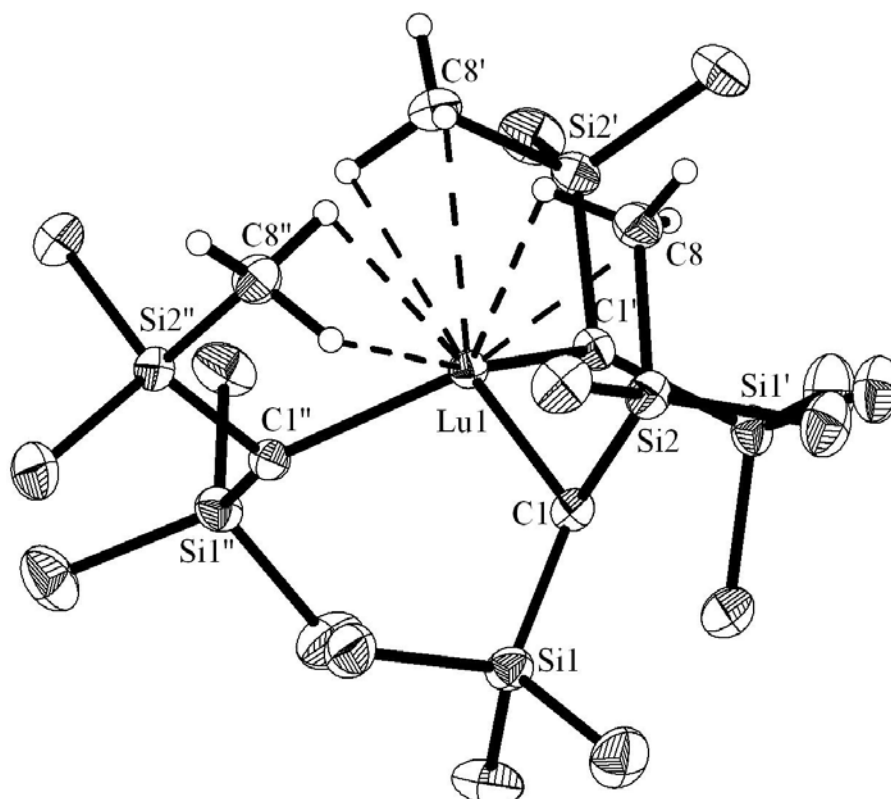


Abbildung 20: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Lu}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Aus Übersichtlichkeitsgründen sind lediglich die Protonen an Kohlenstoffatomen dargestellt, welche agostische Wechselwirkungen eingehen. Agostische Wechselwirkungen zwischen den Protonen und dem Lutetiumatom sind durch dünne unterbrochene Linien dargestellt.

Lu1-C1	2.314(2)	C1-Si1	1.848(2)
C1-Si2	1.845(2)	C5-Si2	1.873(3)
C6-Si2	1.873(3)	C8-Si2	1.907(3)
C8-H8A	1.09(3)	C8-H8B	1.04(6)
C8-H8C	0.91(4)	H1-Lu1	2.53(4)
H8A-Lu1	2.69(5)	H8B-Lu1	2.60(5)

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung $\text{Lu}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ in Å.

C1-Lu1-C1	108.6(1)	Si2-C1-Si1	119.6(1)
Si1-C1-Lu1	126.1(1)	Si2-C1-Lu1	102.1(1)

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung $\text{Lu}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ in °.

Wie auch bei den analogen Verbindungen mit den größeren Elementen der Seltenerdmetalle Lanthan,^[192] Cer,^[193] Samarium^[192] und Yttrium,^[193, 194] ist das Metallatom trigonal pyramidal von drei Alkylgruppen umgeben, und wie bei diesen Verbindungen wird die Struktur über agostische Wechselwirkungen stabilisiert. Die Art dieser Wechselwirkungen wurde bereits an Hand der isostrukturellen Lanthanverbindung diskutiert und mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersucht.^[195] Im Rahmen dieser Untersuchung kamen die Autoren zu dem Schluss, dass die dominierende agostische Wechselwirkung zwischen dem Metallatom

und dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe zu finden ist. Auf Grund dieser Wechselwirkung kommt es zu einer Verlängerung der β -Silizium-Kohlenstoffbindung. Diese Bindungsaufweitung wird auch in der hier vorgestellten Lutetiumverbindung beobachtet. Allerdings sollte auch beachtet werden, dass eine leichte Aufweitung der γ -Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen zu den Protonen, die sich in der Nähe des Metallatoms befinden (1.04 Å bzw. 1.09 Å), im Vergleich zum vom Metall abgewandten Proton der Methylgruppe (0.91 Å), zu beobachten ist. Daher ist zu vermuten, dass es auch eine agostische Wechselwirkung mit der γ -Kohlenstoff-Wasserstoffbindung vorliegt. Bei der genauen Interpretation der Bindungslängen ist jedoch die relativ große Ungenauigkeit der Lokalisierung der Protonenlagen bei der Röntgenstrukturanalyse zu beachten.

Die Bindungslängen der Lutetium-Kohlenstoffbindungen sind mit 2.31 Å kürzer als alle bisher berichteten Bindungslängen zwischen Lutetium und diesem Alkylrest, welche zwischen 2.33 Å und 2.40 Å liegen.^[188] Dies ist analog zu den Verbindungen mit den größeren Seltenerdmetallatomen, in welchen sich dieses Phänomen auch beobachten lässt, auf die niedrige Koordinationszahl drei zurückzuführen.

Da sich diese Verbindung und andere Verbindungen dieses Typs nur in relativ schlechten Ausbeuten und Reinheiten darstellen ließen, konnten keine ausführlichen Reaktivitätsuntersuchungen mit BPFPA-H durchgeführt werden.

Auf Grund dieser Probleme wurde beschlossen, die unattraktive Alkylroute zu verlassen und stattdessen die Darstellung monofunktioneller Verbindungen der Seltenerdmetalle über die Aminolyse der Trissilylamidverbindungen zu versuchen.

3.1.3. Umsetzungen von Bis(pentafluorphenyl)amin mit Seltenerdmetall-tris(bis(trimethylsilyl)amiden)

Im eigenen Arbeitskreis konnte bereits gezeigt werden, dass sich Tris(bis(trimethylsilyl)amide der Seltenerdmetalle $\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ als Vorläufersubstanzen für die Einführung von Pentafluorphenylamidoliganden eignen.^[23] So konnten beispielsweise (Kapitel I-1.) die Samariumverbindungen $[(\text{BPFPA})_x\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{3-x}]$ ($x = 1 - 3$) dargestellt werden. Dies gelang durch Umsetzung von BPFPA-H mit dem entsprechenden Samariumtrissilylamid in Toluol. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden auch Versuche unternommen dieses Syntheseprotokoll auf die entsprechende Yttriumverbindung zu übertragen. Allerdings konnte damit die analoge Verbindung nicht auf diesem Weg dargestellt werden, da sich unter den Reaktionsbedingungen die Reaktionsmischung dunkel verfärbte und in den ^{19}F -NMR-Spektren eine Vielzahl von Signalen beobachtet wurde.

Ausgehend vom Wissen, dass die homoleptische Yttriumverbindung $[(\text{BPFPA})_3\text{Y}(\text{THF})]$ stabil ist, wurde daher zunächst versucht, die Verbindung ausgehend von $[\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ zu synthetisieren. Dies gelingt auch durch Umsetzung des Yttriumamids mit drei Äquivalenten BPFPA-H in THF und die gewünschte Verbindung kann an Hand ihrer NMR-Spektren identifiziert werden.

Nun stellte sich die Frage, ob es möglich sei, die zweifach substituierte Verbindung $[(\text{BPFPA})_2\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{THF})_x]$ darzustellen. Bei der Umsetzung des Yttriumamids mit zwei Äquivalenten BPFPA-H in THF kann man ein farbloses Pulver isolieren. Das ^1H -NMR-Spektrum des Pulvers weist ein Signal bei 0.06 ppm mit einer Intensität von 18 auf, welches der verbliebenen $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe zugeordnet werden kann. Außerdem werden zwei Signale bei 1.01 ppm und 3.62 ppm gefunden, welche den Protonen der koordinierten THF-Liganden zuzuordnen sind. Allerdings sind diese Signale relativ breit und die Intensität liegt bei 4.7 statt der erwarteten Intensität von 4.0. Beim Blick auf das ^{19}F -NMR-Spektrum wird klar, warum dies beobachtet wird, da dort auch die Signale der homoleptischen Verbindung **9** beobachtet werden. Diese liegt im Verhältnis 17:83 neben der gewünschten Verbindung vor. Das ^{19}F -NMR-Spektrum ist in Abbildung 21 dargestellt.

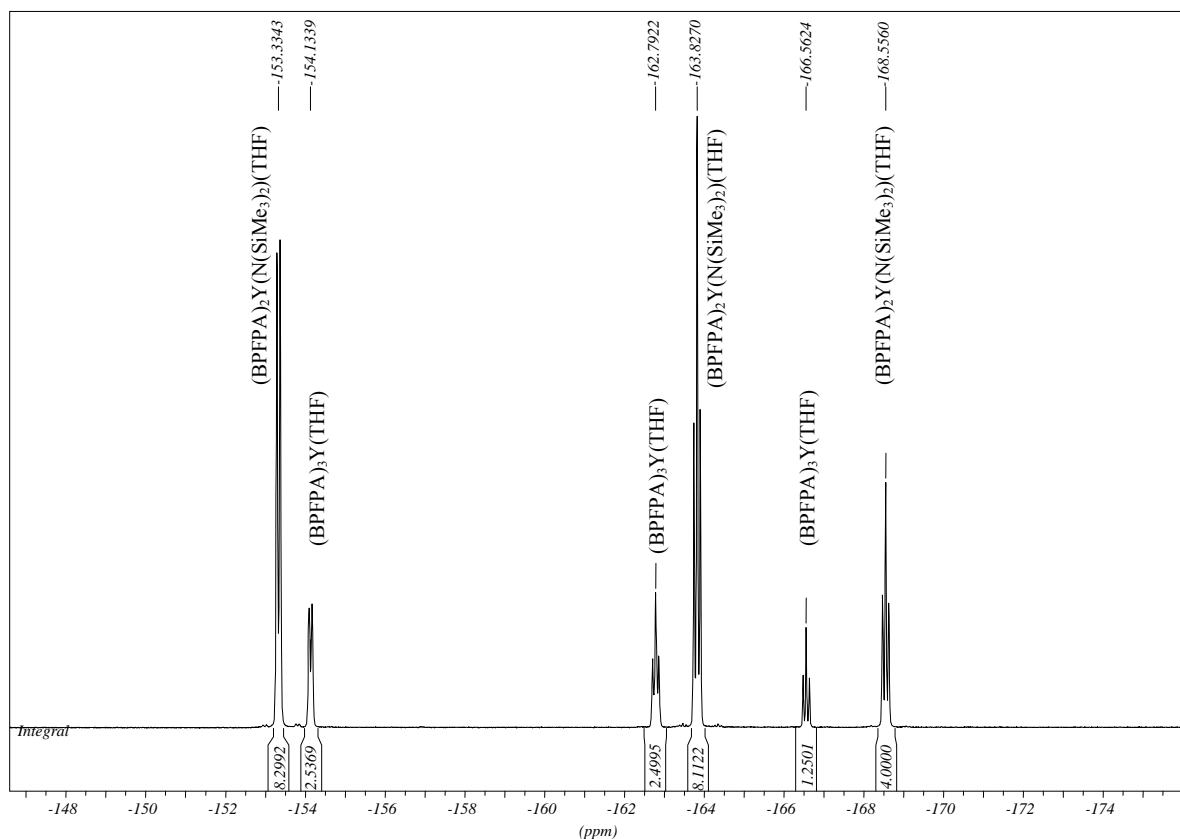
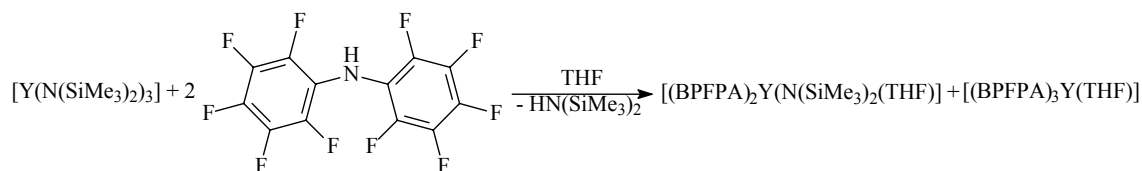


Abbildung 21: ^{19}F -NMR-Spektrum (188 MHz, C_6D_6) der Reaktionsprodukte von $[\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ mit zwei Äquivalenten BPFPA-H in THF.



Schema 40: Umsetzung von $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ mit zwei Äquivalenten BPFPA-H in THF.

Daraus folgt, dass die gewünschte Verbindung mit einem angelagerten THF-Molekül zwar gebildet wurde, jedoch durch die homoleptische Verbindung verunreinigt ist. Versuche, die Verbindung durch Umkristallisieren aufzureinigen, misslingen. Allerdings konnten hierbei durch Kristallisation aus warmem Benzol einige zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Die Verbindung $[(\text{BPFPA})_2\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{THF})]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/a$ mit 12 Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 22 zeigt eines der drei Moleküle, welche die asymmetrische Einheit bilden. Da die Bindungslängen und -winkel der Verbindungen im Rahmen der 3σ -Grenze identisch sind, sind lediglich die Bindungslängen und -winkel des in Abbildung 22 gezeigten Moleküls in Tabelle 22 und Tabelle 23 aufgeführt.

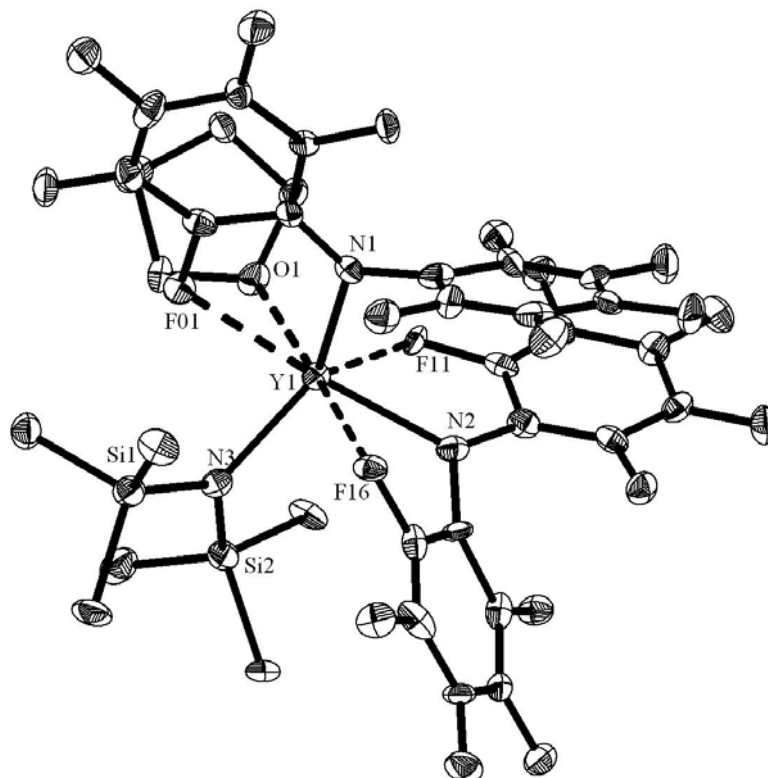


Abbildung 22: ORTEP-Darstellung eines Moleküls aus der asymmetrischen Einheit der Molekülstruktur von $[(\text{BPFPA})_2\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{THF})]$ im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Koordinative Bindungen sind durch unterbrochene Linien dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

N1-Y1	2.329(6)	N2-Y1	2.333(7)
N3-Y1	2.200(6)	O1-Y1	2.322(5)
F01-Y1	2.639(4)	F11-Y1	2.617(4)
F16-Y1	2.777(5)	N3-Si2	1.728(6)
N3-Si1	1.721(6)	C01-N1	1.399(9)
C07-N1	1.424(10)	C13-N2	1.38(1)
C19-N2	1.420(9)		

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung [(BPFPA)₂Y(N(SiMe₃)₂)(THF)] in Å.

N1-Y1-N2	99.6(2)	N3-Y1-N1	128.1(2)
N3-Y1-N2	104.8(2)	O1-Y1-N1	96.2(2)
C01-N1-C07	116.6(6)	C13-N2-C19	119.0(7)
Si1-N3-Si2	119.8(4)		

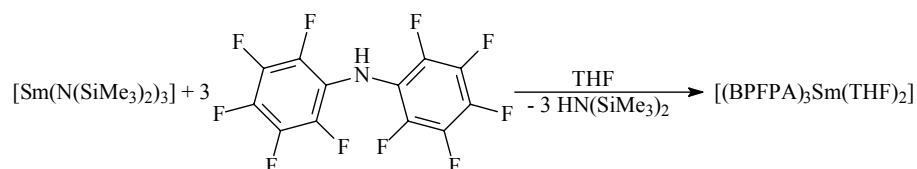
Tabelle 23: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung [(BPFPA)₂Y(N(SiMe₃)₂)(THF)] in °.

Das Yttriumatom in [(BPFPA)₂Y(N(SiMe₃)₂)(THF)] weist die Koordinationszahl sieben auf. Dabei bilden die drei Stickstoffatome der Amidoliganden, das Sauerstoffatom des THF-Moleküls und drei Fluoratom der BPFPA-Liganden die Koordinationssphäre des Metallatoms. Die drei Stickstoffatome bilden zusammen mit dem Sauerstoffatom ein verzerrtes Tetraeder. Dieses wird über zwei Flächen und eine Kante von den Fluoratomen überkappt. Damit nimmt ein BPFPA-Ligand einen κ^3 -Bindungsmodus ein, während der zweite κ^2 -gebunden ist.

Besonders interessant sind einige Bindungslängen innerhalb der Verbindung. So sind die Bindungslängen zwischen dem Yttriumatom und den Stickstoffatomen der BPFPA-Liganden mit jeweils 2.33 Å etwas länger als in der homoleptischen Verbindung **9**. Dagegen ist die entsprechende Bindung zum Bis(trimethylsilyl)amidoliganden mit 2.20 Å ausgesprochen kurz und stellt sogar die kürzeste bisher beobachtete Bindungslänge zwischen einem Yttriumatom und einem -N(SiMe₃)₂-Liganden in Trisamidoyttriumverbindungen dar.^[188] Sie ist sogar kürzer als die Yttrium-Stickstoff-Bindung in [Y(N(SiMe₃)₂)₃] (2.22 Å), obwohl in dieser Verbindung das Stickstoffatom lediglich die Koordinationszahl drei besitzt.^[196] Diese kurze Bindungslänge ist ein klares Indiz für den stark Lewis-sauren Charakter des Metallatoms. Dieser drückt sich auch in der relativ kurzen Distanz zwischen dem Sauerstoffatom und dem Yttriumatom aus. Allerdings ist dieser Abstand mit 2.32 Å etwas länger als in Verbindung **9** (2.29 Å), was aber mit der etwas verminderten Lewis-Acidität am Metallatom durch Substitution eines BPFPA-Liganden durch einen -N(SiMe₃)₂-Liganden zu erwarten ist.

Mit dem Wissen um die bequeme Synthesemöglichkeit der homoleptischen Yttrium-BPFPA-Verbindung ausgehend von der Tris(bis(trimethylsilyl)amido)verbindung in THF sollte nun untersucht werden, ob dieses Synthesekonzept auch auf andere Elemente der

seltenen Erden ausgeweitet werden kann. Wie bereits erwähnt konnte die homoleptische Samariumverbindung in etherfreier Form synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Ebenso wurde darüber berichtet, dass die Verbindung beim Versetzen mit THF einen Komplex der Zusammensetzung $[(\text{BPFPA})_3\text{Sm}(\text{THF})_2]$ bildet.^[23] Dieser Komplex kann wie hier gezeigt wurde auch durch direkte Umsetzung von $[\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ mit drei Äquivalenten BPFPA-H in THF erhalten werden.



Schema 41: Darstellung von $(\text{BPFPA})_3\text{Sm}(\text{THF})_2$.

Die erhaltenen NMR-Spektren stimmen mit den bereits vorher berichteten überein. Hierbei ist zu bemerken, dass auf Grund des paramagnetischen Charakters des Samariumatoms die Signale der THF-Protonen stark verbreitert sind. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt drei Signalgruppen, was für eine freie Rotation der Pentafluorphenylreste spricht. Diese sind im Vergleich zu den freien BPFPA-Liganden deutlich ins Hochfeld verschoben. Das Signal der *ortho*-Fluoratome ist hierbei lediglich als breites Singulett statt des zu erwartenden Dubletts zu erkennen, während das Signal der *meta*-Fluoratome als Dublett statt des zu erwartenden Triplets erscheint. Die Kopplung zwischen den beiden Fluoratomen ist also auf Grund des paramagnetischen Einflusses des Samariumatoms nicht zu beobachten. Ähnlich wie bei der Yttriumverbindung lässt sich die Rotation der Pentafluorphenylgruppen in Lösung auch bei tiefen Temperaturen nicht unterdrücken, so dass in Toluol bei 220 K lediglich verbreiterte Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet werden. Die temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren sind in Abbildung 23 gezeigt.

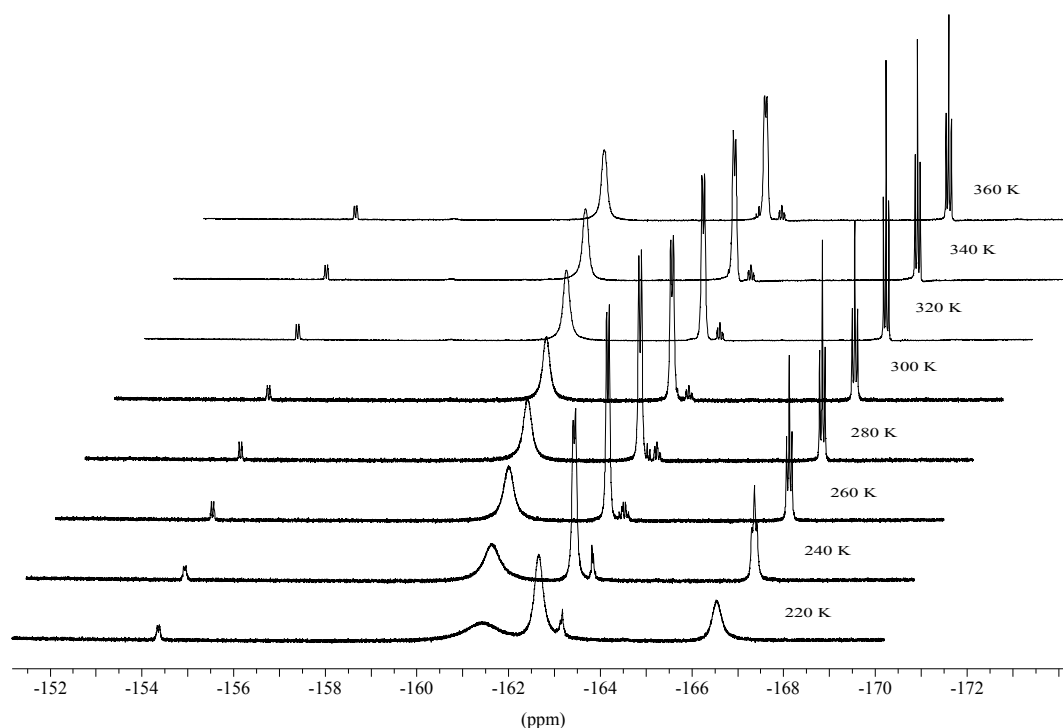


Abbildung 23: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren (376 MHz, d^8 -Toluol) von $[(\text{BPFPA})_3\text{Sm}(\text{THF})_2]$ im Bereich zwischen 220 K und 360 K.

Es gelang, durch Umkristallisation aus Benzol Einkristalle der Verbindung zu erhalten, wobei die Kristalle die Zusammensetzung $(\text{BPFPA})_3\text{Sm}(\text{THF})_2 \cdot 3.5 \text{ C}_6\text{H}_6$ besitzen. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P \bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 24 ist die Molekülstruktur dargestellt, Tabelle 24 und Tabelle 25 geben ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung an.

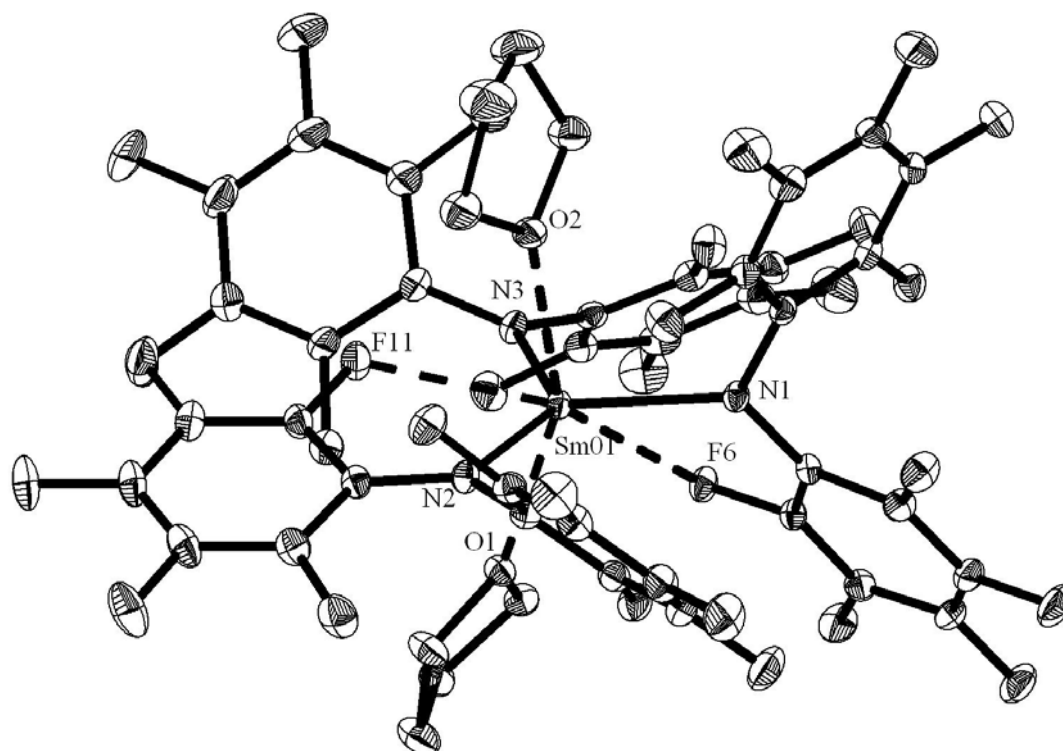


Abbildung 24: ORTEP-Darstellung eines Moleküls aus der asymmetrischen Einheit der Molekülstruktur von $[(\text{BPFPA})_3\text{Sm}(\text{THF})_2]$ im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Koordinative Bindungen sind durch unterbrochene Linien dargestellt. Die Wasserstoffatome und die Benzolmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

N1-Sm01	2.400(2)	N2-Sm01	2.405(3)
N3-Sm01	2.376(3)	O1-Sm01	2.441(2)
O2-Sm01	2.437(2)	F6-Sm01	2.636(2)
F11-Sm01	2.636(2)	C1-N1	1.401(4)
C7-N1	1.397(4)	C13-N2	1.388(3)
C19-N2	1.402(4)	C25-N3	1.405(4)
C31-N3	1.415(4)		

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung $[(\text{BPFPA})_3\text{Sm}(\text{THF})_2]$ in Å.

N1-Sm01-N2	102.1(1)	N3-Sm01-N1	120.5(1)
N3-Sm01-N2	136.7(1)	N1-Sm01-O1	117.7(1)
N1-Sm01-O2	87.6(1)	N2-Sm01-O1	81.1(1)
N2-Sm01-O2	86.3(1)	N3-Sm01-O1	85.8(1)
N3-Sm01-O2	87.6(1)		

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung $[(\text{BPFPA})_3\text{Sm}(\text{THF})_2]$ in °.

Das Samariumatom in $[(\text{BPFPA})_3\text{Sm}(\text{THF})_2]$ ist von den drei Stickstoffatomen der BPFPA-Liganden, den beiden Sauerstoffatomen der THF-Moleküle und zwei *ortho*-Fluoratomen der BPFPA-Moleküle koordiniert. Dabei bilden die Stickstoff- und Sauerstoffatome eine trigonale Bipyramide um das Samariumatom aus, wobei die Stickstoffatome die äquatorialen und die Sauerstoffatome die apikalen Positionen besetzen.

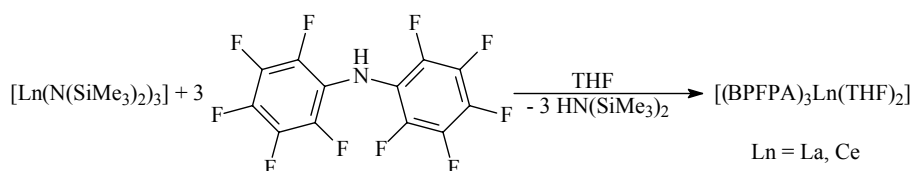
Die koordinierenden Fluoratome überkappen zwei gegenüberliegende Seiten der Bipyramide. Dadurch nehmen zwei BPFPA-Liganden einen κ^2 -Bindungsmodus ein, während ein BPFPA-Ligand lediglich über das Stickstoffatom an das Metallatom angebunden ist.

Die N-Sm-Bindungslängen sind mit Werten zwischen 2.38 Å und 2.41 Å gegenüber den Abständen der Verbindung $[(\text{BPFPA})_3\text{Sm}(\eta^2\text{-Toluol})]$ (2.36 Å bis 2.37 Å) etwas verlängert.^[23] Die F-Sm-Abstände sind mit Werten von jeweils 2.64 Å auch etwas länger als diejenigen des Toluoladdukts (2.52 Å bis 2.63 Å). Diese verlängerten Bindungen sind vermutlich auf die Koordination der beiden THF-Moleküle zurückzuführen, die den Lewis-sauren Charakter des Metallatoms etwas abschwächen. Wie auch in den vorangegangenen Verbindungen erfahren die F-C-Bindungen der koordinierenden Fluoratome eine leichte Verlängerung (2 bis 3 pm) im Vergleich zu den unkoordinierten C-F-Bindungen.

Die Bindungslängen der koordinativen Metall-Sauerstoffbindungen liegen mit Werten von jeweils 2.44 Å am unteren Ende der für diesen Bindungstyp beobachteten Werte.^[188] Dies gibt wiederum einen Hinweis auf die Lewis-saure Natur des Metallzentrums.

Da vor allem die Seltenerdmetalle mit großen Ionenradien auf Grund ihrer hohen Lewis-Acidität als effiziente Katalysatoren gelten, sollten nun auch Versuche unternommen werden, das für Yttrium und Samarium entwickelte Syntheschema für die Darstellung der homoleptischen Komplexe auf die größten Elemente der Seltenerdmetalle Lanthan und Cer auszuweiten. Diese beiden Elemente sind auch in Hinblick auf ihre gute Verfügbarkeit und den damit verbundenen niedrigen Preis für eine katalytische Anwendung interessant.

Die Umsetzung der Tris(bis(trimethylsilyl)amido)verbindungen dieser beiden Metalle mit drei Äquivalenten BPFPA-H in THF liefert die erwarteten homoleptischen Amidverbindungen mit jeweils zwei koordinierten THF-Molekülen $[(\text{BPFPA})_3\text{Ln}(\text{THF})_2]$ (Ln = La **10**, Ce **11**) in guten Ausbeuten.



Schema 42: Darstellung von $[(\text{BPFPA})_3\text{Ln}(\text{THF})_2]$ (Ln = La, Ce).

Die Verbindungen konnten durch ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert werden. Wie auch bei den bisher besprochenen Verbindungen zeigen die beiden Verbindungen im ^{19}F -NMR-Spektrum drei Signalgruppen, was durch die freie Rotation der Pentafluorphenylgruppen bedingt ist. Interessant hierbei ist, dass die *ortho*-Fluoratome der Cerverbindung **11** bedingt durch den paramagnetischen Charakter des Ceratoms eine starke Hochfeldverschiebung erfahren und

analog zur Samariumverbindung lediglich ein breites Multiplettsignal liefern. Wie in der Samariumverbindung ist auch in Verbindung **11** keine Kopplung zwischen den *ortho*- und *meta*-Fluoratomen zu erkennen. Beim Vergleich der temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren von Verbindung **11** (Abbildung 25) mit den entsprechenden Spektren der analogen Samariumverbindung fällt auf, dass sich die Lage des Signals für die *ortho*-Fluoratome bei der Cerverbindung bei Temperaturniedrigung wesentlich stärker verschiebt als bei der Samariumverbindung. So liegt dieses Signal für die Cerverbindung bei 360 K bei -176.16 ppm und verschiebt sich dann bei einer Temperatur von 230 K zu einem Wert von -194.29 ppm.

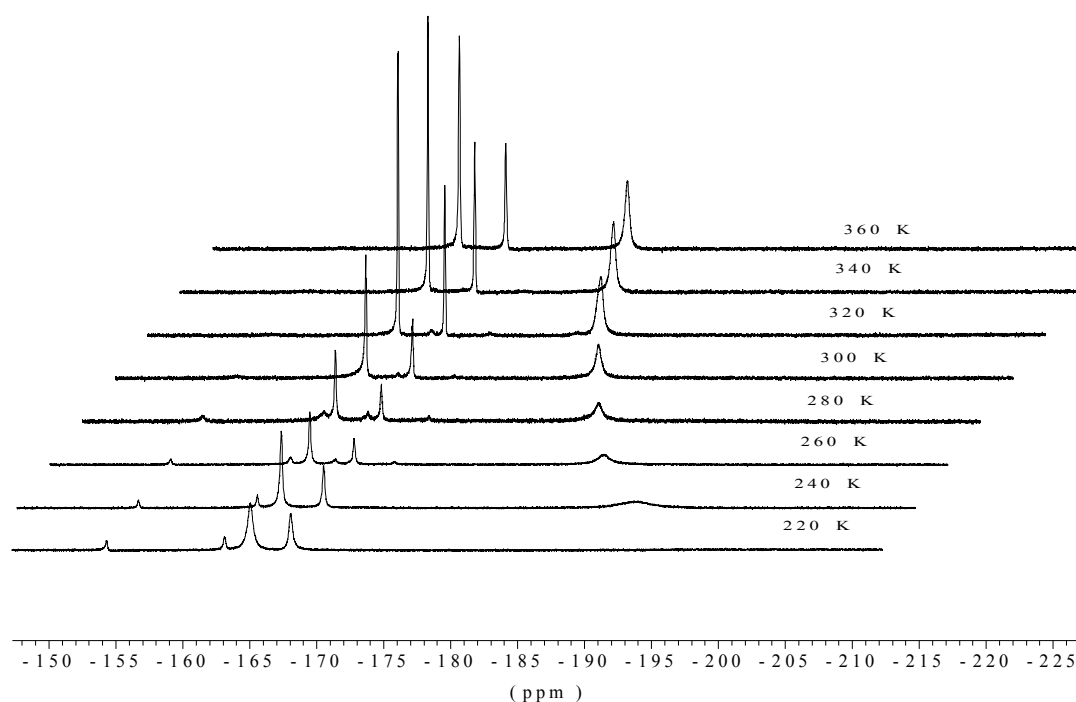


Abbildung 25: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren (376 MHz, d^8 -Toluol) von $[(\text{BPFPA})_3\text{Ce}(\text{THF})_2]$ im Bereich von 220 K bis 360 K.

Wie auch bei der Samariumverbindung gelang es auch für die Lanthanverbindung, durch Umkristallisieren aus heißem Benzol für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Die Kristalle besitzen in diesem Fall kein eingelagertes Lösungsmittel. Verbindung **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 26 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **10**, während Tabelle 26 und Tabelle 27 ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung angeben.

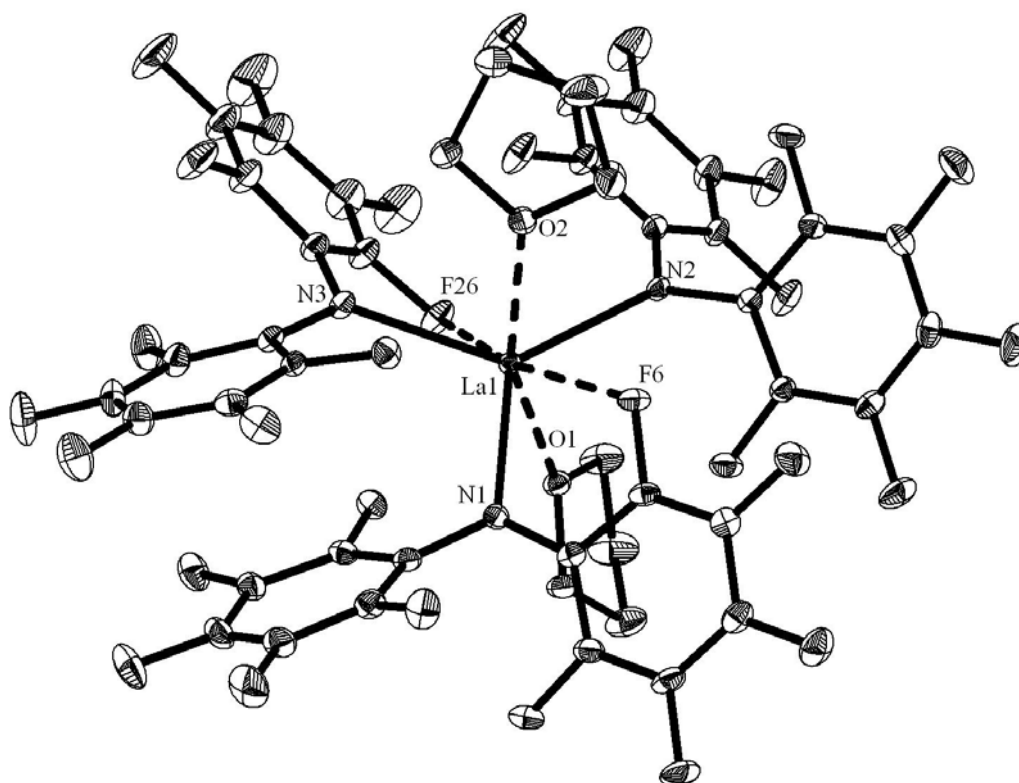


Abbildung 26: ORTEP-Darstellung eines Moleküls aus der asymmetrischen Einheit der Molekülstruktur von $[(\text{BPFPA})_3\text{La}(\text{THF})_2]$ im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Koordinative Bindungen sind durch unterbrochene Linien dargestellt. Die Wasserstoffatome und die Benzolmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

La1-N1	2.517(2)	La1-N2	2.509(2)
La1-N3	2.506(2)	La1-O1	2.586(2)
La1-O2	2.558(2)	F6-La1	2.757(2)
F26-La1	2.778(2)	C1-N1	1.398(3)
C7-N1	1.383(4)	C13-N2	1.404(3)
C19-N2	1.400(3)	C25-N3	1.392(3)
C31-N3	1.396(4)		

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung $[(\text{BPFPA})_3\text{La}(\text{THF})_2]$ **10** in Å.

N2-La1-N1	127.5(1)	N3-La1-N1	104.4(1)
N3-La1-N2	128.1(1)	N1-La1-O1	79.4(1)
N1-La1-O2	111.5(1)	N2-La1-O1	78.5(1)
N2-La1-O2	80.8(1)	N3-La1-O1	113.7(1)
N3-La1-O2	81.7(1)		

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung $[(\text{BPFPA})_3\text{La}(\text{THF})_2]$ **10** in °.

Verbindung **10** ist isostrukturell mit der entsprechenden Samariumverbindung. Erneut ist das Metallatom in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide von den drei Amidstickstoffatomen und den beiden Sauerstoffatomen der THF-Moleküle umgeben. Wieder besetzen die drei Stickstoffatome die äquatorialen und die Sauerstoffatome die axialen Positionen. Zwei der Flächen der Bipyramide werden zusätzlich durch Fluoratome überkappt,

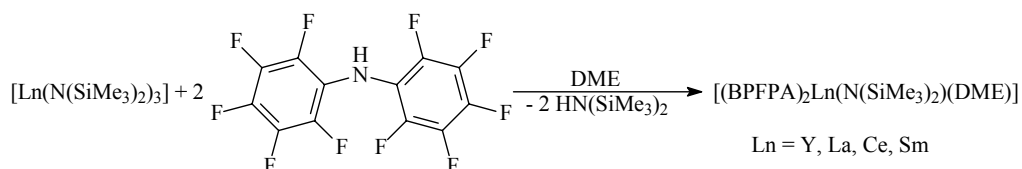
so dass das Lanthanatom insgesamt die Koordinationszahl sieben aufweist. Genau wie in der Samariumverbindung sind damit zwei der Amidoliganden η^2 -gebunden, während der dritte ausschließlich über das Stickstoffatom koordiniert ist.

Auf Grund des im Vergleich zum Samariumatom größeren Atomradius des Lanthanatoms sind die Bindungslängen zwischen dem Metallatom und den Amidstickstoffatomen mit jeweils 2.51 Å in **10** deutlich länger als in der Samariumverbindung mit Werten zwischen 2.38 Å und 2.40 Å. Vergleicht man diese Werte mit Literaturwerten für Lanthanamidobindungen, so findet man, dass die La-N-Bindungen recht lang sind. Üblicherweise liegen die Abstände zwischen 2.38 Å und 2.49 Å.^[188] Beispielsweise liegen die La-N-Abstände in $[\text{La}(\text{N}(\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2)_2)_3(\text{THF})_2]$ zwischen 2.40 Å und 2.42 Å.^[197]

Die Distanzen zwischen dem Lanthanatom und den Sauerstoffatomen der THF-Moleküle liegen mit 2.56 Å und 2.59 Å am unteren Ende der bislang beobachteten Abstände für siebenfach koordiniertes Lanthan, was wiederum auf die Lewis-saure Natur des Lanthanatoms hinweist.

Für die koordinativen Lanthan-Fluorkontakte finden sich Abstände von 2.76 Å und 2.78 Å. Es existieren praktisch keine Berichte über Verbindungen bei denen organisch gebundenes Fluor an Lanthan koordiniert. Als Referenz sei lediglich eine Arbeit von *Takemura et al.* erwähnt, in welcher über eine Kristallstruktur berichtet wird, innerhalb derer ein teilweise fluorierter Kryptandligand an ein Lanthanion gebunden ist.^[198] Hierbei finden sich Lanthan-Fluorabstände zwischen 2.72 Å und 2.89 Å.

Wie in den letzten Abschnitten dargestellt lassen sich die homoleptischen BPFPA-Verbindungen auch für die schwereren Seltenerdelemente in Form der THF-Addukte synthetisieren. Allerdings ist es bei der Synthese in THF nicht möglich, Verbindungen mit einem verbleibenden Bistrimethylsilylamidoliganden am Seltenerdmetallatom darzustellen. Eine Lösung dieses Problems stellt der Austausch des Lösungsmittels dar. Unter Verwendung von DME als Lösungsmittel für die Reaktion der Trisamide mit zwei Äquivalenten BPFPA-H lassen sich Verbindungen der gewünschten Form $[(\text{BPFPA})_2\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ **12**, La **13**, Ce **14**, Sm **15**) in guten Ausbeuten synthetisieren. Alle Verbindungen wurden durch ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert.



Schema 43: Darstellung der Verbindungen des Typs $[(\text{BPFPA})_2\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ (Ln = Y, La, Ce, Sm).

In allen Fällen finden sich in den ^{19}F -NMR-Spektren drei Signalgruppen für die Fluoratome der Pentafluorphenylreste. Ähnlich zu den homoleptischen Verbindungen kommt es bei den paramagnetischen Verbindungen **14** und **15** zu einer starken Verbreiterung der Signale der *ortho*-Fluoratome. Bei der Cerverbindung **14** wird zusätzlich wie im Fall der homoleptischen Verbindung eine starke Hochfeldverschiebung des Signals auf hier -190.99 ppm gefunden.

Zur Absicherung der Struktur konnten von der Samariumverbindung **15** durch Umkristallisation aus heißem Hexan zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden. Verbindung **15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C 2/c mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Damit befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei die Bindungsparameter innerhalb der 3σ -Grenze identisch sind. Daher wird im Folgenden nur eines dieser beiden Moleküle betrachtet. In Abbildung 27 ist die Molekülstruktur von **15** dargestellt, Tabelle 28 und Tabelle 29 geben ausgewählte Bindungslängen und -winkel an.

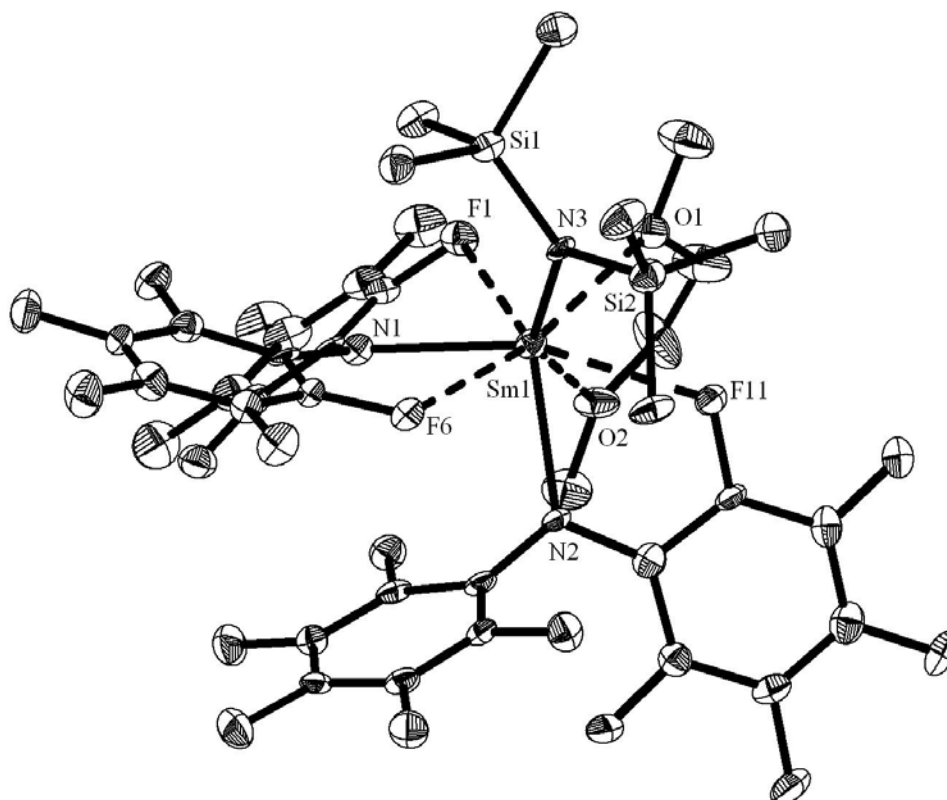


Abbildung 27: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der asymmetrischen Einheit der Molekülstruktur von $[(\text{BPFPA})_2\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ **15** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Koordinative Bindungen sind durch unterbrochene Linien dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

N1-Sm1	2.434(3)	N2-Sm1	2.443(4)
N3-Sm1	2.273(3)	Sm1-O1	2.532(3)
Sm1-O2	2.560(3)	F1-Sm1	2.819(3)
F6-Sm1	2.739(3)	F11-Sm1	2.579(3)
N3-Si1	1.727(4)	N3-Si2	1.736(4)
C1-N1	1.407(5)	C7-N1	1.386(5)
C13-N2	1.389(6)	C19-N2	1.425(6)

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung $[(\text{BPFPA})_2\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ **15** in Å.

N1-Sm1-N2	97.4(1)	N3-Sm1-N1	110.9(1)
N3-Sm1-N2	116.5(1)	N1-Sm1-O1	123.5(1)
N1-Sm1-O2	98.7(1)	N2-Sm1-O1	124.0(1)
N2-Sm1-O2	75.0(1)	N3-Sm1-O1	85.1(1)
N3-Sm1-O2	145.6(1)	O1-Sm1-O2	63.5(1)

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung $[(\text{BPFPA})_2\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ **15** in °.

Das Samariumatom in Verbindung **15** ist von den drei Amidostickstoffatomen, den zwei Sauerstoffatomen des DME und drei Fluoratomen koordiniert und besitzt damit die Koordinationszahl acht. Dabei bilden die Stickstoff- und Sauerstoffatome eine trigonale Bipyramide aus, bei der drei Flächen von den Fluoratomen überkappt sind. Die beiden

BPFPA-Ligand-Stickstoffatome und ein Sauerstoffatom besetzen hierbei die äquatoriale Ebene, während das zweite Sauerstoffatom sowie das Silylamid-Stickstoffatom die apikalen Positionen besetzen. Dabei nimmt ein BPFPA-Ligand eine κ^2 -Koordination ein, während der zweite BPFPA-Ligand im κ^3 -Koordinationsmodus gebunden ist.

Die Abstände zwischen den BPFPA-Stickstoffatomen und dem Samariumatom betragen 2.43 Å und 2.44 Å und sind damit etwas länger als in der homoleptischen Verbindung $[(\text{BPFPA})_3\text{Sm}(\text{THF})_2]$ (2.40 Å) und in der Verbindung $[(\text{BPFPA})\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ (2.39 Å).^[23] Deutlich kürzer ist der Abstand zwischen dem Silylamidostickstoffatom und dem Samariumatom mit 2.27 Å, wobei dieser Abstand ebenfalls etwas größer ist als in $[(\text{BPFPA})\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ mit 2.23 Å. Dabei ist aber die niedrigere Koordinationszahl von fünf in dieser Verbindung zu berücksichtigen.

Die Abstände zwischen den DME-Sauerstoffatomen und dem Samariumatom betragen 2.53 Å und 2.56 Å. Damit sind sie etwas kürzer als beispielsweise in der β -Diketonat-Verbindung $[(^t\text{BuC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})^t\text{Bu})_3\text{Sm}(\text{DME})]$ mit 2.59 Å und 2.60 Å, in welcher das Samarium ebenfalls die Koordinationszahl acht besitzt.^[199] Dies gibt erneut einen deutlichen Hinweis auf die Lewis-acide Natur des Metallatoms.

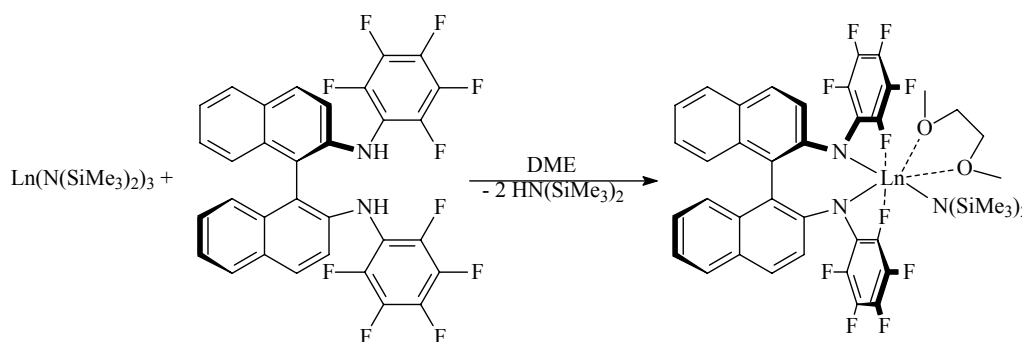
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die homoleptischen Tris(bis(trimethylsilyl)amidoverbindungen der Seltenerdmetalle als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Bis(pentafluorphenyl)amidoverbindungen eignen. Während sich die homoleptischen Verbindungen des Typs $[(\text{BPFPA})_3\text{Ln}(\text{THF})_x]$ für eine Reihe von Seltenerdmetallen in THF darstellen lassen, scheitert der Versuch zur Darstellung der Verbindungen des Typs $[(\text{BPFPA})_2\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{THF})_x]$. Die Synthese von Verbindungen mit einer verbleibenden Silylamidogruppe gelingt jedoch in guten Ausbeuten in DME und liefert Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{BPFPA})_2\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$. Die Reaktivität und katalytische Aktivität der so erhaltenen Verbindungen wurden untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 3.3 zusammengefasst.

3.2. Seltenerdmetallkomplexe mit dem *N,N'*-Bis(pentafluorphenyl)-1,1'-bi(2-naphthylamido)-Liganden

3.2.1. Umsetzungen von *N,N'*-Bis(pentafluorphenyl)-1,1'-bi(2-naphthylamin) mit Seltenerdmetalltris(bis(trimethylsilyl)amiden in DME

Ausgehend von den Beobachtungen, die bei den Umsetzungen der Seltenerdmetalltrisilylamide mit BPFPA-H gemacht wurden, wurden im Folgenden die ersten Versuche zur Darstellung monofunktioneller Verbindungen mit nur einer Amido-

Reaktivgruppe unternommen. Bei der Umsetzung der Trissilylamidoverbindungen mit einem Äquivalent (R)-*N,N'*-Bis(pentafluorphenyl)-1,1'-bi(2-naphthylamin) ((R)-BINAF- H_2) in DME zeigte sich, dass es für die gesamte Bandbreite der Seltenerdmetalle, das heißt vom Element mit dem größten Ionenradius, Lanthan, bis zu dem mit dem kleinsten, Scandium, möglich ist monofunktionelle Verbindungen der Zusammensetzung [(R)-(BINAF)Ln(N(SiMe₃)₂)(DME)] (Ln = Sc **16**, Y **17**, La **18**, Ce **19**, Sm **20**, Lu **21**) zu erhalten. Erwähnenswert ist darüber hinaus, dass die Umsetzungen der Ausgangsverbindungen in Toluol und Diethylether keine verwertbaren Ergebnisse erbrachten und nicht interpretierbare ¹⁹F-Spektren lieferten.



Schema 44: Darstellung der Verbindungen des Typs [(R)-(BINAF)Ln(N(SiMe₃)₂)(DME)].

Alle Verbindungen konnten durch ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert werden. Zusätzlich gelang es durch Umkristallisation der Yttriumverbindung **17** aus Benzol zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung [(R)-(BINAF)Y(N(SiMe₃)₂)(DME) · 2 C₆H₆] zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2₁ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die absolute Konfiguration konnte durch den anomalen Dispersionseffekt bestätigt werden (Flack-Parameter: -0.018). Abbildung 28 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **17**, und in Tabelle 30 und Tabelle 31 finden sich ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

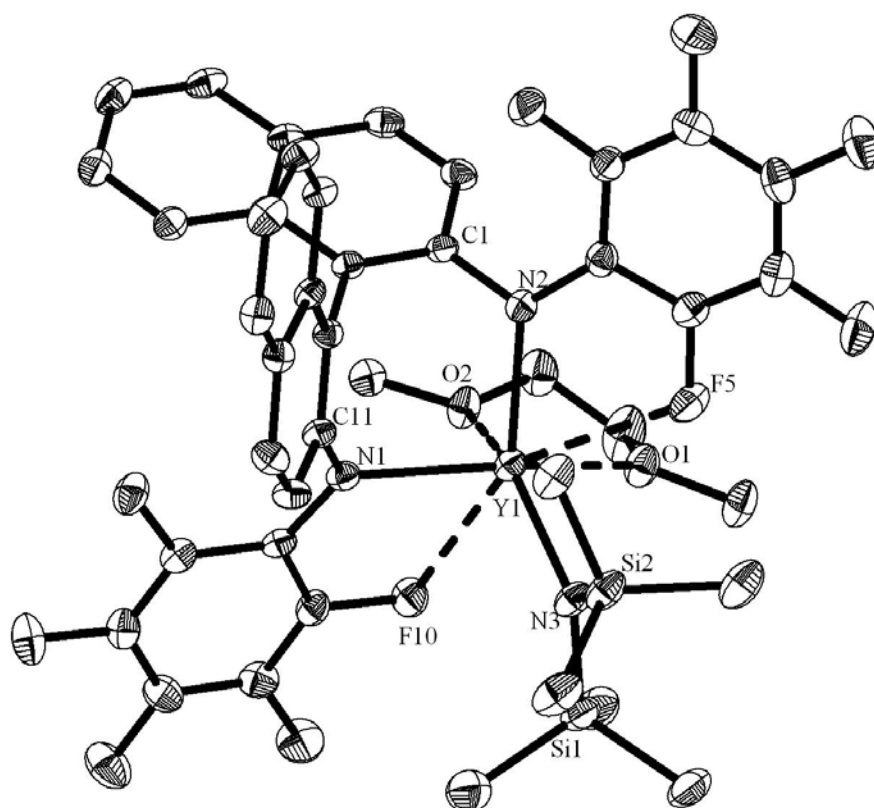


Abbildung 28: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [(R)-(BINAf)Y(N(SiMe₃)₂)(DME)] **17** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Koordinative Bindungen sind durch unterbrochene Linien dargestellt. Die Wasserstoffatome und die Benzolmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

N1-Y1	2.338(2)	N2-Y1	2.320(2)
N3-Y1	2.231(2)	O1-Y1	2.433(2)
O2-Y1	2.399(2)	F5-Y1	2.730(2)
F10-Y1	2.653(2)	N3-Si1	1.730(3)
N3-Si2	1.731(2)	C11-N1	1.432(3)
C27-N1	1.366(3)	C26-F5	1.366(4)
C32-F10	1.372(3)		

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung [(R)-(BINAf)Y(N(SiMe₃)₂)(DME)] **17** in Å.

N2-Y1-N1	93.1(1)	N3-Y1-N1	103.7(1)
N3-Y1-N2	126.7(1)	N1-Y1-O1	149.1(1)
N1-Y1-O2	87.1(1)	N2-Y1-O1	100.7(1)
N2-Y1-O2	91.2(1)	N3-Y1-O1	90.0(1)
N3-Y1-O2	139.1(1)	C27-N1-C11	117.2(2)
C21-N2-C1	118.1(2)		

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung [(R)-(BINAf)Y(N(SiMe₃)₂)(DME)] **17** in °.

Das Yttriumatom in Verbindung **17** ist von den drei Amidostickstoffatomen, den beiden Sauerstoffatomen des DME-Moleküls und zwei *ortho*-Fluoratomen der Pentafluorphenylreste koordiniert, weist also insgesamt die Koordinationszahl acht auf. Die

Stickstoff- und Sauerstoffatome bilden eine verzerrte tetragonale Pyramide um das Yttriumatom aus, wobei die Spitze der Pyramide vom Stickstoffatom N2 des Liganden besetzt ist. Die Grundfläche der Pyramide wird vom Fluoratom F10 überkappt, während das Fluoratom F5 eine der Seitenflächen überkappt. Die Koordination des Yttriumatoms in Verbindung **17** ist in Abbildung 29 verdeutlicht.

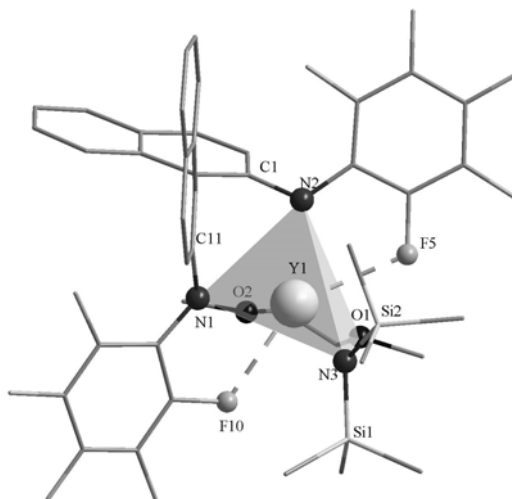


Abbildung 29: Darstellung der Molekülstruktur von **17**. Hervorgehoben sind die koordinierenden Atome und das Koordinationspolyeder um das Yttriumatom.

In Verbindung **17** werden Y-N-Abstände von 2.32 Å und 2.34 Å gefunden, die damit etwas länger sind als in Verbindung **9** und in derselben Größenordnung wie die Bindungslängen in der Verbindung [(BPFPA)₂Y(N(SiMe₃)₂)(THF)] liegen. Der Abstand des Silylamidostickstoffatoms vom Yttriumatom beträgt 2.23 Å und ist damit etwas länger als der entsprechende Abstand in [(BPFPA)₂Y(N(SiMe₃)₂)(THF)].

Die Yttrium-Sauerstoff-Abstände betragen 2.40 Å bzw. 2.43 Å und sind damit deutlich länger als in Verbindung **9** (2.29 Å) und [(BPFPA)₂Y(N(SiMe₃)₂)(THF)] (2.32 Å). Dies gibt einen Hinweis darauf, dass das Metallzentrum nicht so Lewis-acide ist, wie im Falle der BPFPA-Verbindungen, so dass der Ether nicht so fest an das Metallatom koordinieren kann.

Die Yttrium-Fluor-Abstände betragen in Verbindung **17** 2.65 Å und 2.73 Å und liegen damit in der gleichen Größenordnung wie in den oben bereits diskutierten Verbindungen.

Auch in Verbindung **17** sind die Stickstoffatome des Liganden sp²-hybridisiert. Die chelatisierende Koordination des Liganden bedingt einen Diederwinkel der beiden Naphthylgruppen von 77°. Dieser Winkel ist wie zu erwarten deutlich kleiner als im Falle des Dinatriumsalzes Na₂(THF)₄BINAF mit 99°.

Die ^{19}F -NMR-Spektren zeigen eindeutig das dynamische Verhalten der Pentafluorphenylreste. Allerdings liegt die Rotationsbarriere verglichen mit den homoleptischen BPFPA-Verbindungen deutlich höher. Dadurch werden bei Raumtemperatur in Benzol und Toluol nur die Signale der *para*-Fluoratome als zwei scharfe Signale beobachtet, während die Signale der *ortho*- und *meta*-Fluoratome lediglich als breite Signale gefunden werden. Interessanterweise ist die Lage der Rotationsbarriere entscheidend vom Lösungsmittel abhängig, denn in THF beobachtet man bei Raumtemperatur lediglich drei Signale. Dies spricht dafür, dass das Lösungsmittel THF in der Lage ist, die Koordination des Komplexes derart zu verändern, dass die Wechselwirkung der Fluoratome mit dem Metallatom aufgehoben wird und zudem beide Pentafluorphenylgruppen äquivalent werden. Abbildung 30 zeigt die ^{19}F -NMR-Spektren von Verbindung **17** in d^6 -Benzol und d^8 -THF bei Raumtemperatur.

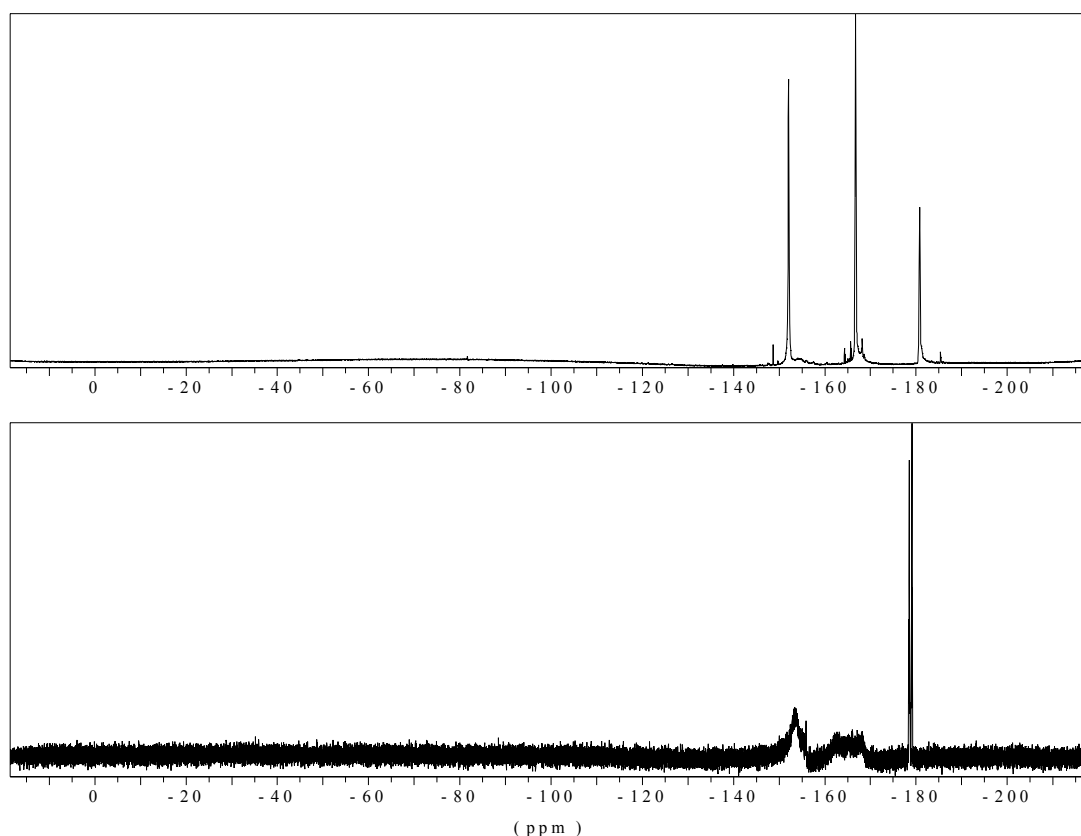


Abbildung 30: ^{19}F -NMR-Spektrum (181 MHz) von Verbindung **17** in d^8 -THF (oben) und d^6 -Benzol (unten).

In d^8 -Toluol wird bei Raumtemperatur dasselbe Verhalten wie in Benzol beobachtet, jedoch kommt es beim Abkühlen zu einer vollständigen Aufspaltung der Signale und damit zu einer Unterdrückung der Rotation. Wie gemäß der Kristallstruktur zu erwarten ist, werden zehn Signale gleicher Intensität gefunden, eines für jedes Fluoratom. In Abbildung 31 sind die

^{19}F -NMR-Spektren von Verbindung **17** in einem Temperaturbereich zwischen 240 K und 360 K dargestellt.

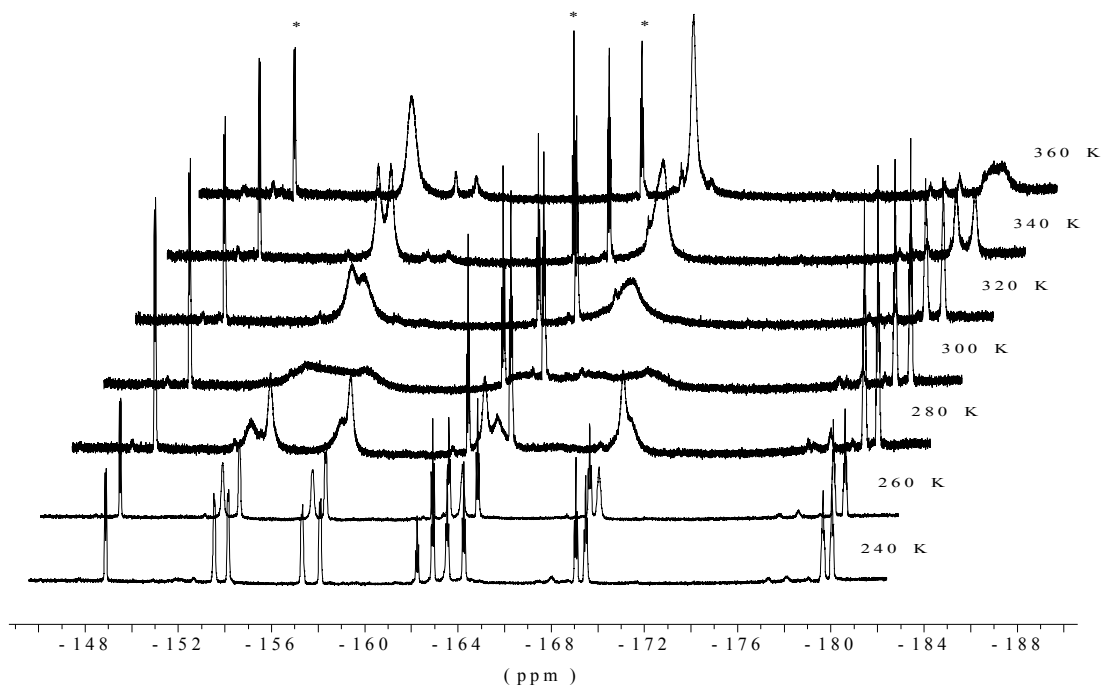


Abbildung 31: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren (376 MHz, d^8 -Toluol) von $[(\text{BINAF})\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ im Bereich zwischen 240 K und 360 K. Die mit * markierten Signale stammen von Resten des freien Liganden.

Um eine genaue Zuordnung der Signale bei 240 K zu den einzelnen Pentafluorphenylresten zu erhalten, wurde ein ^{19}F - ^{19}F -COSY-Spektrum bei dieser Temperatur aufgenommen, welches in Abbildung 32 dargestellt ist.

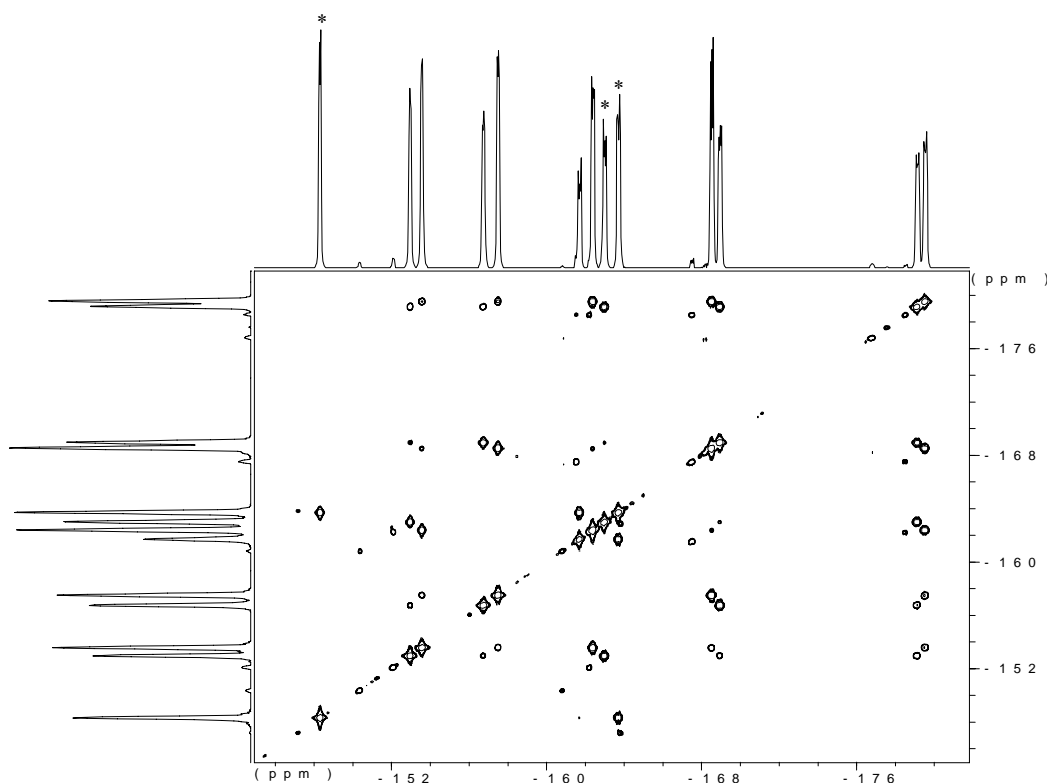


Abbildung 32: ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum (376 MHz, d^8 -Toluol) von Verbindung **17** bei 240 K. Die mit * markierten Signale stammen von Resten des freien Liganden.

Mit Hilfe dieses Spektrums gelingt die Zuordnung der Signale sehr leicht, da die *para*-Fluoratome mit allen vier weiteren Fluoratomen des jeweiligen Pentafluorphenylrestes koppeln.

Unter Kenntnis dieser Zuordnung war es nunmehr möglich durch Linienformanalyse^[200] mit dem Programm Win-Dyna^[201] die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k für den Rotationsprozeß bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Die Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ im Eyring-Diagramm liefert einen linearen Zusammenhang. Aus der Steigung der Ausgleichsgerade kann die Aktivierungsenthalpie und aus dem Ordinatenabschnitt die Aktivierungsentropie für den Rotationsprozess berechnet werden.^[202] An dieser Stelle sei angemerkt, dass es sich hierbei um die gemittelten Werte für die Rotation beider Pentafluorphenylgruppen handelt. Beide Rotationsprozesse sind auf Grund ähnlicher Aktivierungsenergien nicht getrennt beobachtbar und daher wurde die Linienformanalyse für beide Ringe gemeinsam durchgeführt.

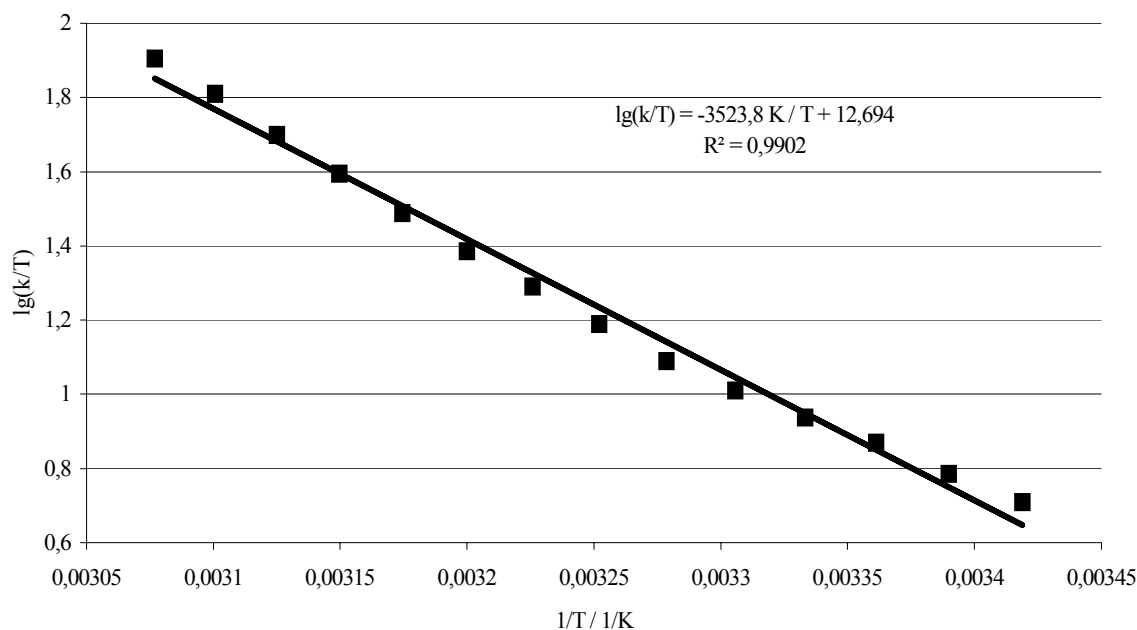


Abbildung 33: Eyring-Plot für die Rotation der Pentafluorphenylgruppen in Verbindung **17**.

Mit den in Abbildung 33 dargestellten Werten berechnet sich die mittlere Aktivierungsenthalpie für die Rotation zu $\Delta H^\ddagger = 67.4 \text{ kJ/mol} \pm 0.7 \text{ kJ/mol}$ und die mittlere Aktivierungsentropie zu $\Delta S^\ddagger = 45.4 \text{ J/K}\cdot\text{mol} \pm 2.4 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$. Um ein vergleichbares Maß für die Aktivierungsbarriere zu erhalten, ist es sinnvoll, aus den Enthalpie- und Entropiewerten die Gibbsche freie Enthalpie bei 298 K zu verwenden. Im Falle von Verbindung **17** berechnet sich diese zu $\Delta G^\ddagger_{298} = 53.9 \text{ kJ/mol} \pm 1.6 \text{ kJ/mol}$. Damit liegen diese Werte etwas höher als die Rotationsbarrieren, die für die Rotation von Pentafluorphenylgruppen bei Zirkonoceniumtris(pentafluorophenyl)boraten beobachtet wurden (36.4 kJ/mol bis 41.0 kJ/mol).^[203, 204, 205]

Bei Betrachtung der temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren der analogen Verbindungen mit den kleineren Metallionen Scandium und Lutetium, so wird die Koaleszenz der Signale, als Maß für die Höhe der Aktivierungsbarriere, bereits bei niedrigeren Temperaturen als bei der Yttriumverbindung beobachtet.

Bei Verbindung **16** mit dem kleinsten Seltenerdmetall Scandium, sind in d^8 -Toluol bei Raumtemperatur sechs relativ scharfe Signale zu erkennen. Bei Abkühlen der Probe auf 220 K wird wie auch bei Verbindung **12** eine Aufspaltung der Signale beobachtet und es wird wiederum ein Spektrum mit zehn Signalen gleicher Intensität erhalten. Bei hohen Temperaturen wird außerdem wiederum die Koaleszenz der Signale für die *para*-Fluoratome beobachtet, was durch die Aufhebung der starren Konformation bedingt ist. In Abbildung 34 sind die temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren dargestellt.

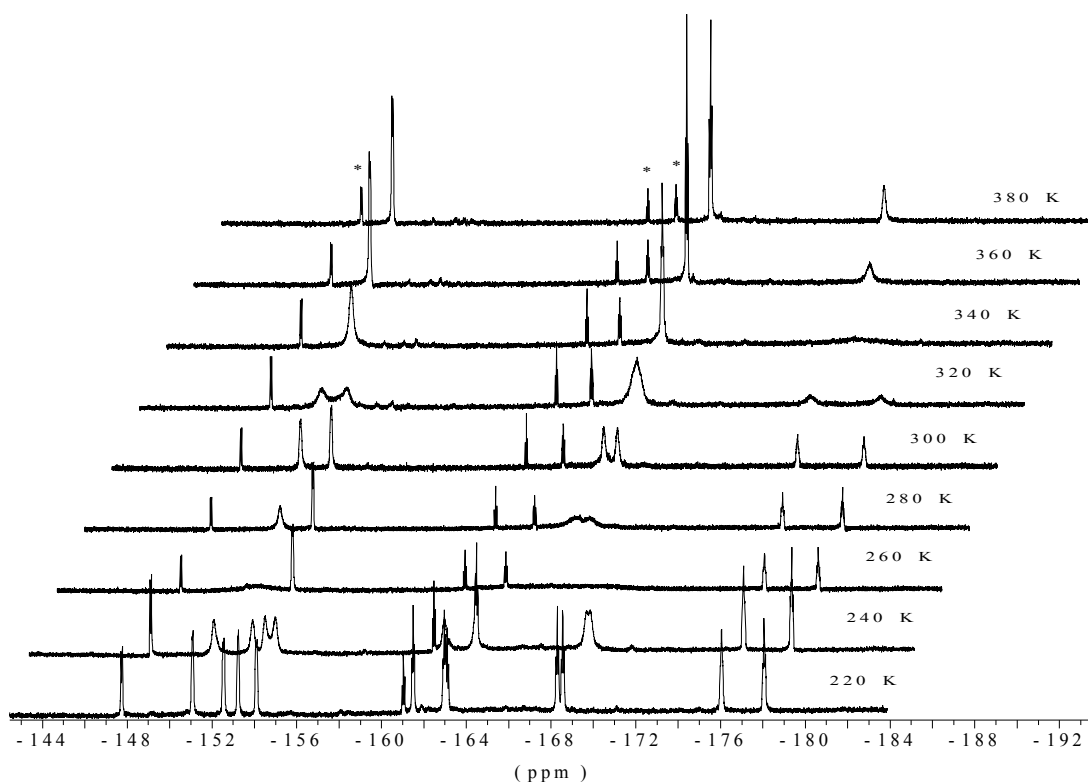


Abbildung 34: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren (376 MHz, d^8 -Toluol) von $[(\text{BINAf})\text{Sc}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ im Bereich zwischen 220 K und 380 K. Die mit * markierten Signale stammen von Resten des freien Liganden.

Die genaue Zuordnung der Signale konnte wiederum auf Grund eines ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrums durchgeführt werden. Wiederum gelingt die Zuordnung der Signale leicht an Hand der Kopplungssignale der *para*-Fluoratome, da diese erneut mit den anderen vier Fluoratomen des Pentafluorphenylrestes koppeln. Interessant ist zudem, dass die beiden *ortho*-Fluoratome eines Pentafluorphenylrestes keine so große Differenz ihrer Verschiebungen (1.67 ppm und 0.69 ppm), wie das bei der Yttriumverbindung (3.75 ppm und 3.94 ppm) der Fall ist. Dies bedeutet, dass die chemische Umgebung der beiden Positionen ähnlicher ist, wodurch ein Austausch erleichtert werden sollte. Das Korrelationsspektrum ist in Abbildung 35 dargestellt.

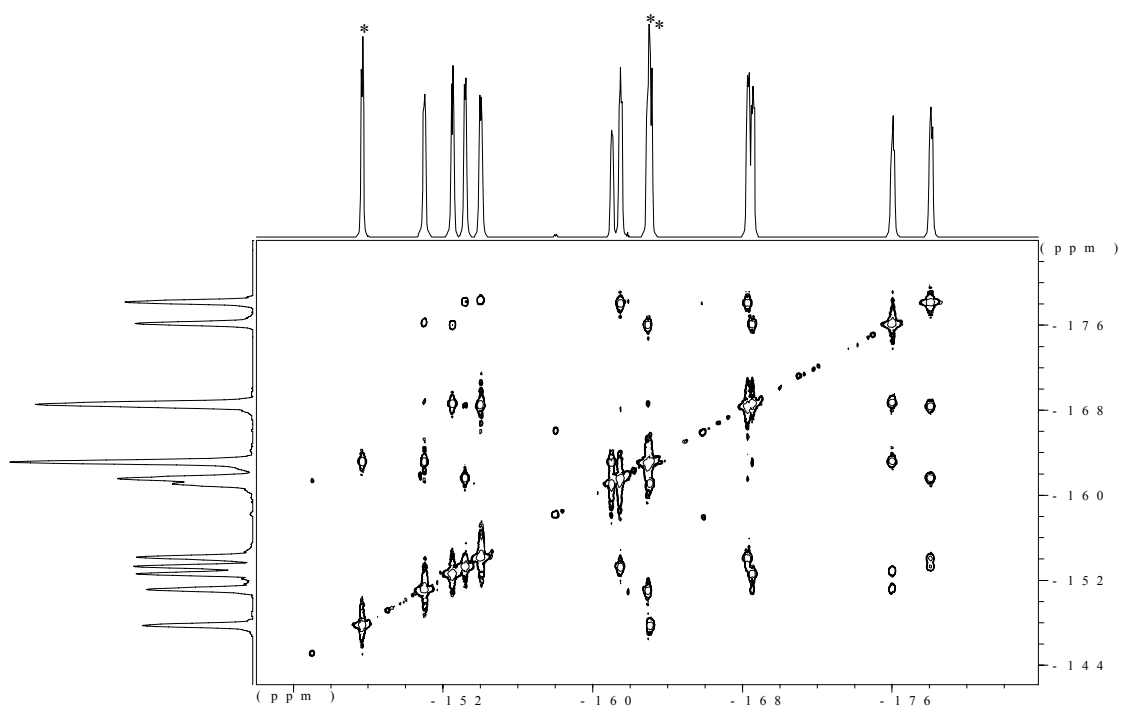


Abbildung 35: ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum (376 MHz, d^8 -Toluol) von Verbindung **16** bei 220 K.

Durch die genaue Zuordnung der Signale war es wiederum möglich, eine Linienformanalyse der temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren durchzuführen. Der daraus erhaltene Eyring-Plot ist in Abbildung 36 dargestellt.

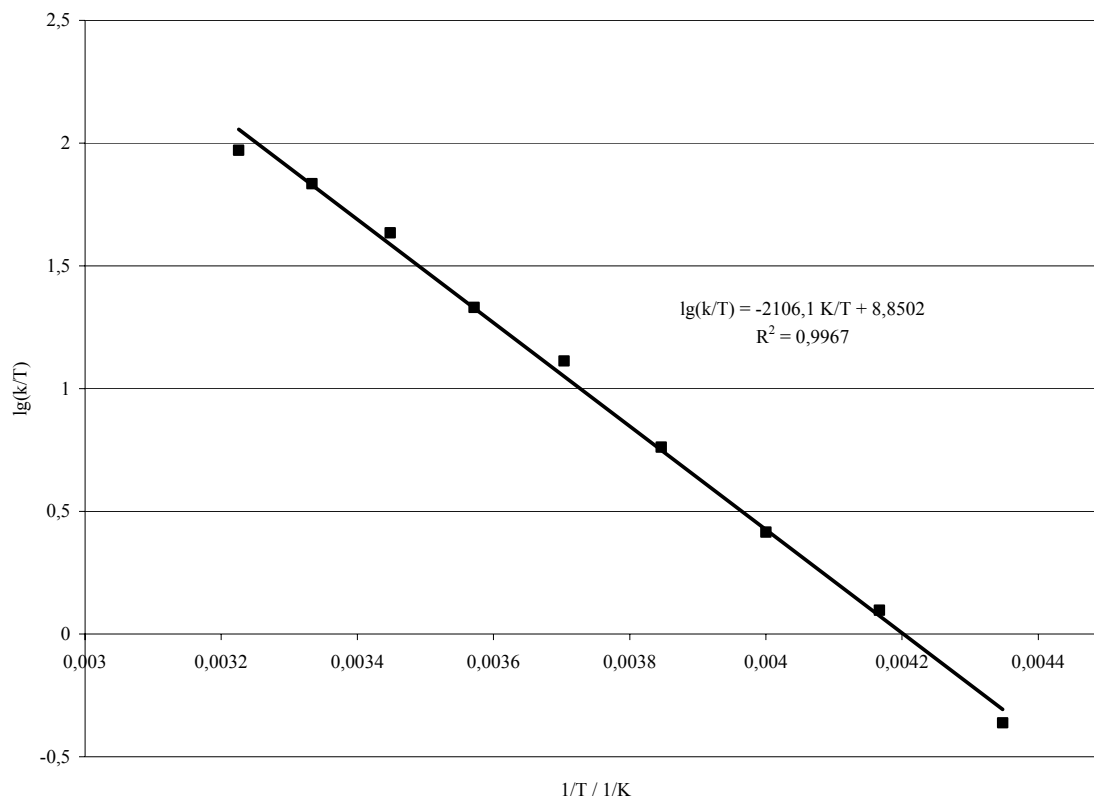


Abbildung 36: Eyring-Plot für die Rotation der Pentafluorphenylgruppen in Verbindung **16**.

Aus der Ausgleichsgeraden lassen sich erneut die thermodynamischen Aktivierungsparameter bestimmen. Es ergibt sich für die mittlere Aktivierungsenthalpie ein Wert von $\Delta H^\ddagger = 40.3 \text{ kJ/mol} \pm 0.1 \text{ kJ/mol}$ und für die mittlere Aktivierungsentropie ein Wert von $\Delta S^\ddagger = -28.1 \text{ J/K}\cdot\text{mol} \pm 0.6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$. Mit diesen Werten berechnet sich die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation bei 298 K zu $\Delta G^\ddagger_{298} = 48.7 \text{ kJ/mol} \pm 0.1 \text{ kJ/mol}$. Dieser Wert liegt wie erwartet unterhalb desjenigen der Yttriumverbindung.

Ähnlich wie Verbindung **17** verhält sich die Lutetiumverbindung **21**. Bei Raumtemperatur sind lediglich die Signale der *para*-Fluoratome als scharfe Signale zu erkennen, während die Signale der *ortho*- und *meta*-Fluoratome lediglich als stark verbreiterte Signale beobachtet werden. Beim Senken der Temperatur auf 240 K lässt sich wiederum das bereits bekannte Spektrum mit zehn Signalen für die zehn Fluoratome der beiden Pentafluorphenylringe beobachten. Interessanterweise zeigt Verbindung **17** eine höhere konformative Rigidität als die beiden bisher besprochenen Verbindungen und bei 340 K können noch zwei scharfe, getrennte Signale für die *para*-Fluoratome beobachtet werden. Die zugehörigen ^{19}F -NMR-Spektren sind in Abbildung 37 gezeigt.

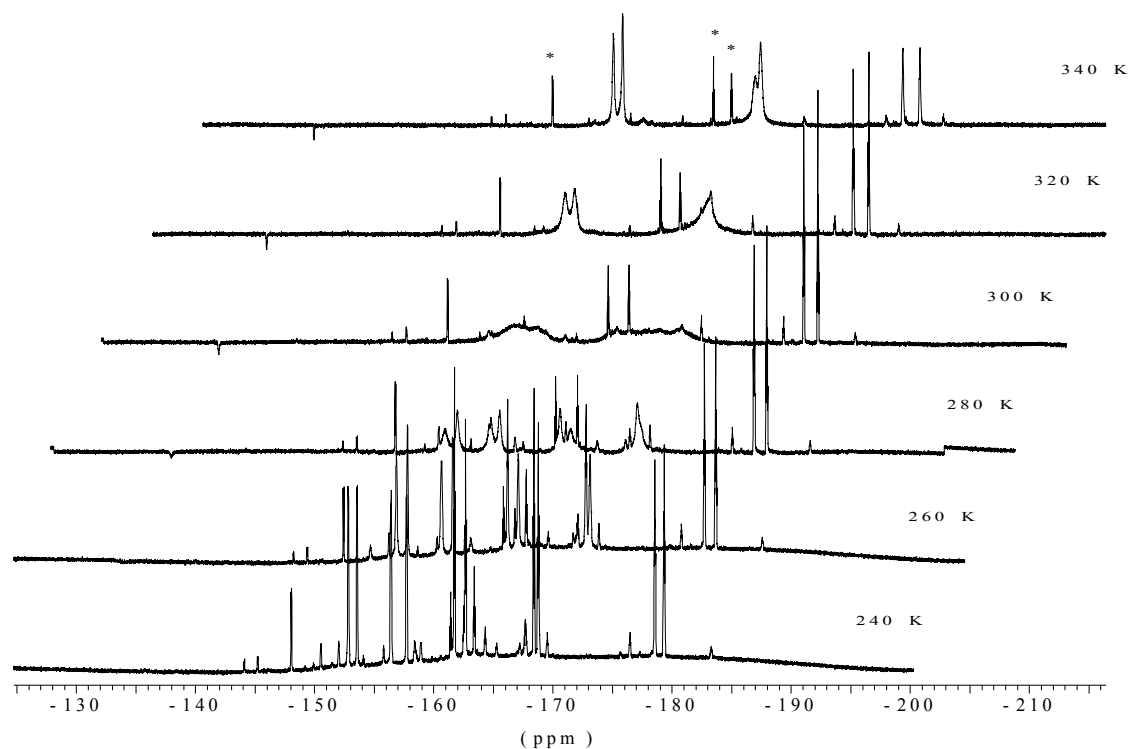


Abbildung 37: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren (376 MHz, d^8 -Toluol) von $[(\text{BINAF})\text{Lu}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ im Bereich zwischen 240 K und 340 K. Die mit * markierten Signale stammen von Resten des freien Liganden.

Die Zuordnung der Signale bei 240 K zu den einzelnen Pentafluorphenylresten geschah wiederum mittels eines ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrums. Die genaue Zuordnung gelingt wiederum am leichtesten an Hand der Kopplungssignale mit den *para*-Fluoratomen, da die Kopplungen zu allen vier übrigen Fluoratomen gut sichtbar sind. Das entsprechende Spektrum zeigt Abbildung 38.

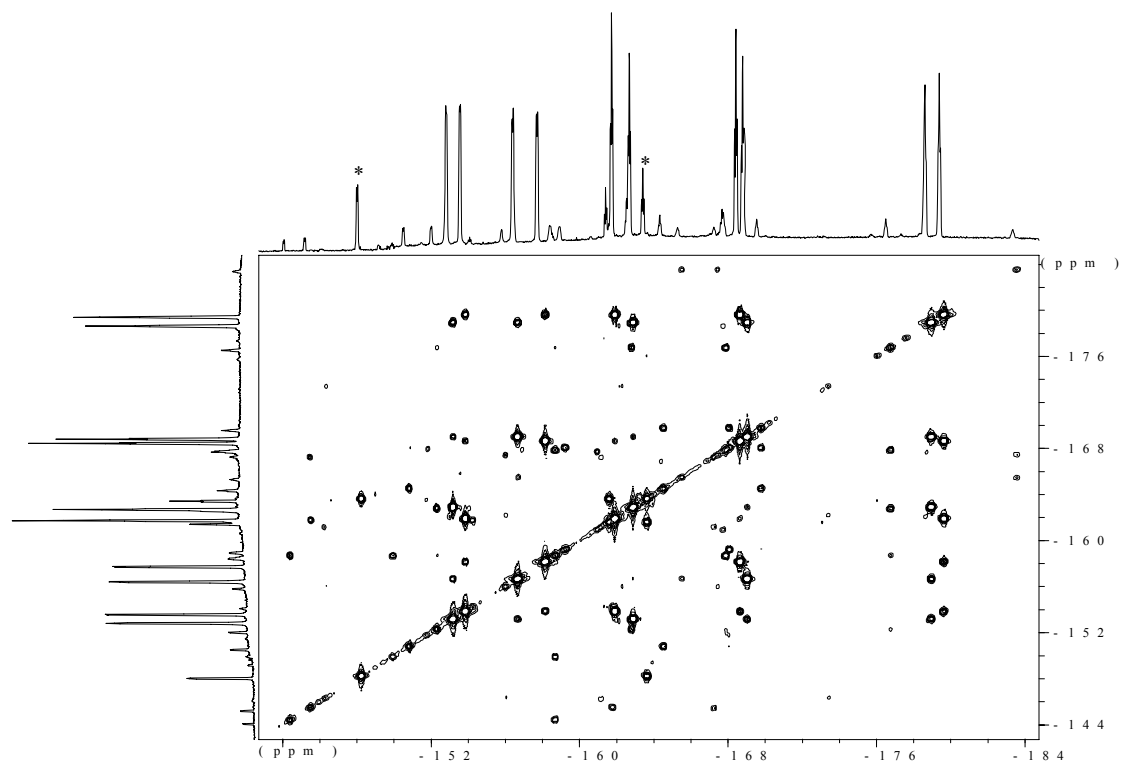


Abbildung 38: ^{19}F - ^{19}F -COSY-Spektrum (376 MHz, d^8 -Toluol) von Verbindung **21** bei 240 K. Die mit * markierten Signale stammen von Resten des freien Liganden.

Mit den so gewonnenen Zuordnungen wurde ebenfalls eine Linienformanalyse durchgeführt, und der dadurch erhaltene Eyring-Plot ist in Abbildung 39 gezeigt.

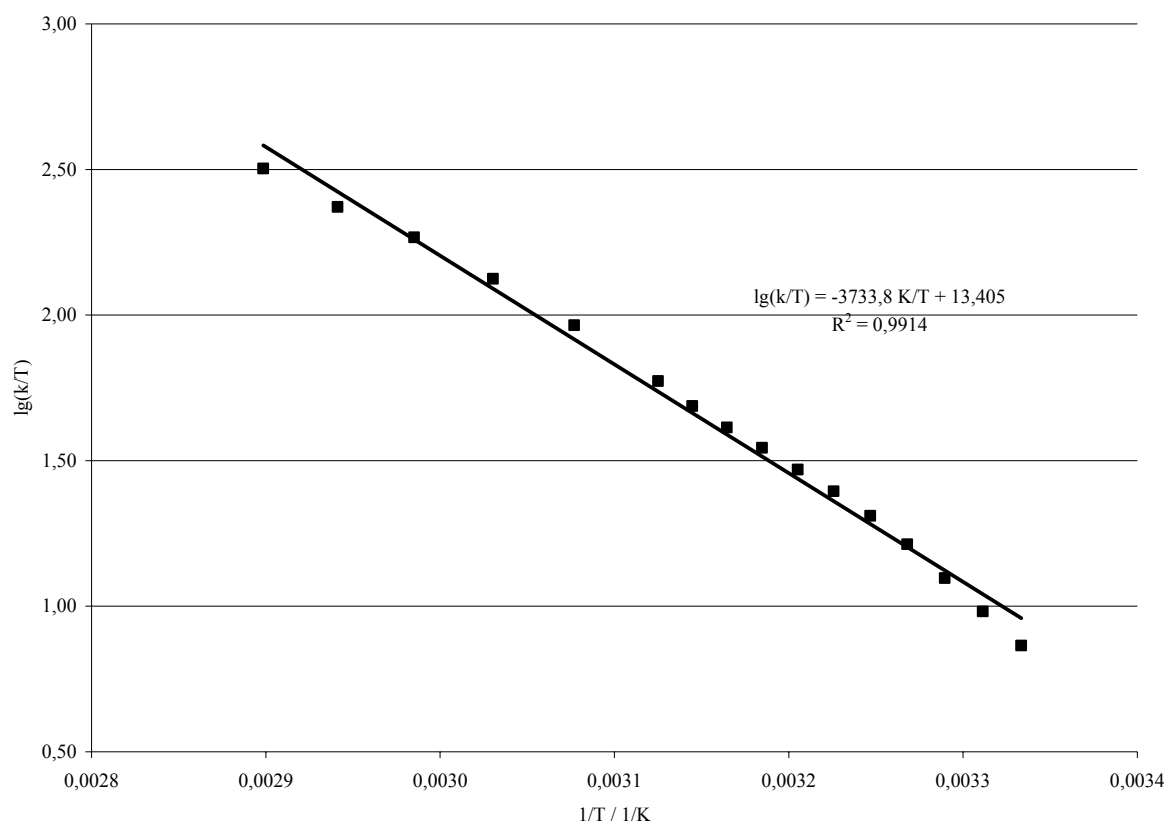


Abbildung 39: Eyring-Plot für die Rotation der Pentafluorphenylgruppen in Verbindung **21**.

Aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgerade können wiederum die thermodynamischen Aktivierungsparameter bestimmt werden. Es wird hierbei für die mittlere Aktivierungsenthalpie ein Wert von $\Delta H^\ddagger = 71.4 \text{ kJ/mol} \pm 1.3 \text{ kJ/mol}$ und für die mittlere Aktivierungsentropie ein Wert von $\Delta S^\ddagger = 59.0 \text{ J/K}\cdot\text{mol} \pm 4.1 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ erhalten. Daraus ergibt sich die mittlere freie Aktivierungsenthalpie bei 298 K zu $\Delta G^\ddagger_{298} = 53.6 \text{ kJ/mol} \pm 2.9 \text{ kJ/mol}$.

Für die Verbindungen mit den größeren Seltenerdmetallatomen (Lanthan, Cer, Samarium) wird ein ähnliches Bild wie für die Yttriumverbindung gefunden. So sind bei der Samariumverbindung bei Raumtemperatur in d^8 -Toluol ebenfalls nur die *para*-Fluoratome als scharfe Signale zu erkennen, während die *ortho*- und *meta*-Fluoratome nur als sehr breite Signale zu erkennen sind. Beim Abkühlen auf 220 K wird jedoch auch in diesem Fall ein Spektrum beobachtet, welches zehn Linien aufweist. Dabei sind die Signale derjenigen *ortho*-Fluoratome, die direkt an das Samariumatom koordinieren stark verbreitert und zusätzlich auch signifikant ins Hochfeld verschoben. Auf Grund dieser starken Verbreiterung war keine Linienformanalyse möglich, so dass auch keine Aktivierungsparameter für den

Rotationsprozeß ermittelt werden konnten. Die temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren sind Abbildung 40 dargestellt.

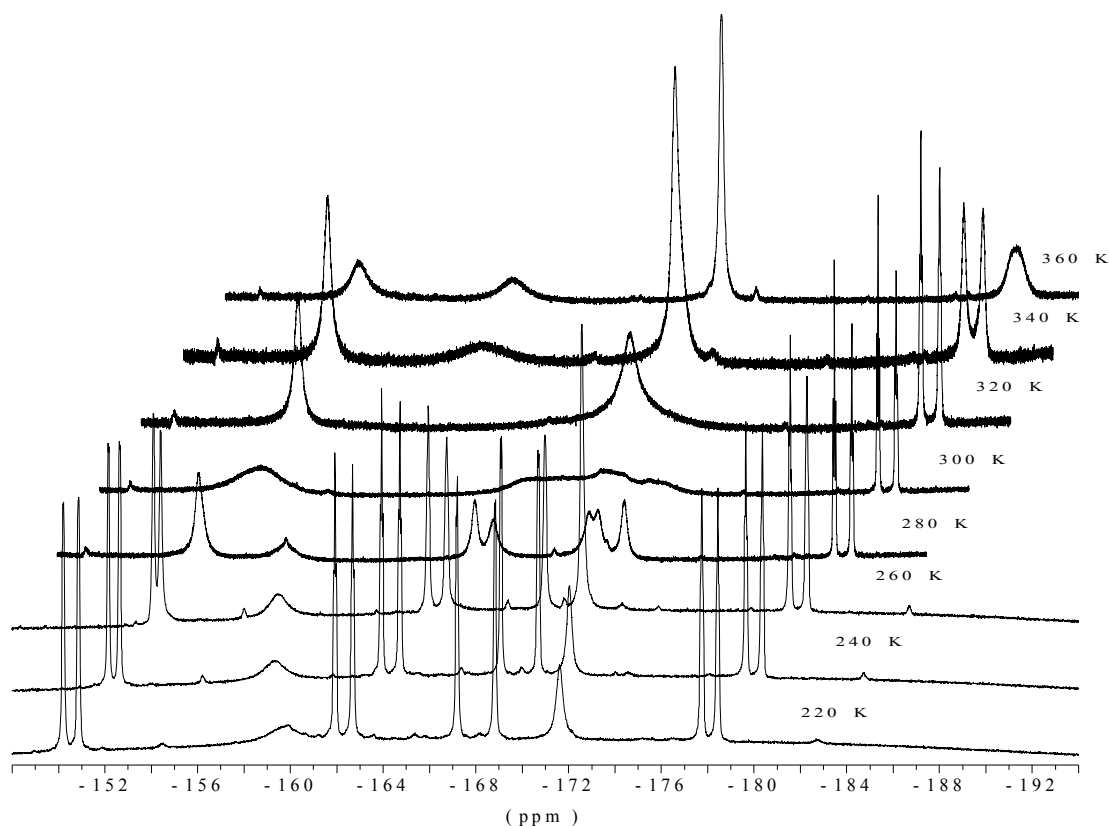


Abbildung 40: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren (376 MHz, $\text{d}^8\text{-Toluol}$) von $[(\text{BINAf})\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ im Bereich zwischen 220 K und 360 K.

Die diamagnetische Lanthanverbindung **13** zeigt ebenfalls das bei der Yttriumverbindung beobachtete dynamische Verhalten. Bei Raumtemperatur liefern auch nur die *para*-Fluoratome scharfe Signale, während die *ortho*- und *meta*-Fluoratome lediglich als breite Signale zu beobachten sind. Beim Abkühlen auf 240 K findet sich das erwartete Spektrum aus zehn Signalen gleicher Intensität. Die temperaturabhängigen NMR-Spektren sind Abbildung 41 dargestellt.

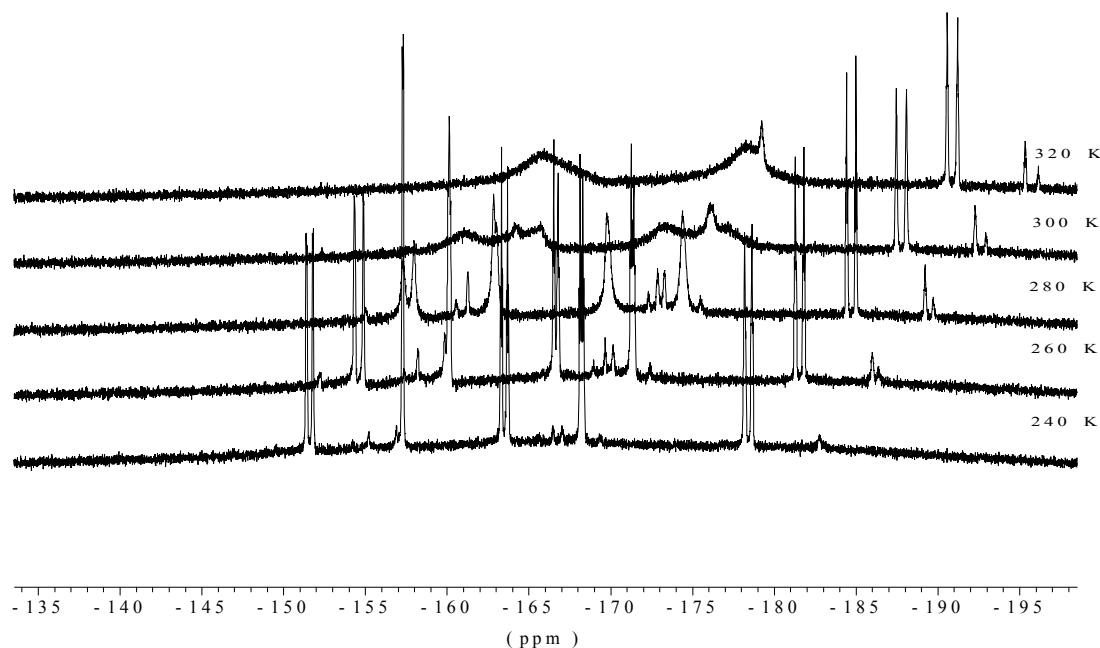


Abbildung 41: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren (376 MHz, d^8 -Toluol) von $[(\text{BINAF})\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ **18** im Bereich zwischen 240 K und 320 K.

Zur Zuordnung der einzelnen Signale zu den Pentafluorphenylgruppen wurde auch für Verbindung **18** ein ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 42 gezeigt ist. Erneut gelingt die Zuordnung der Signale am leichtesten an Hand der Kopplungssignale mit den *para*-Fluoratomen, da diese wiederum Kopplungen mit allen vier weiteren Fluoratomen des jeweiligen Pentafluorphenylrestes zeigen.

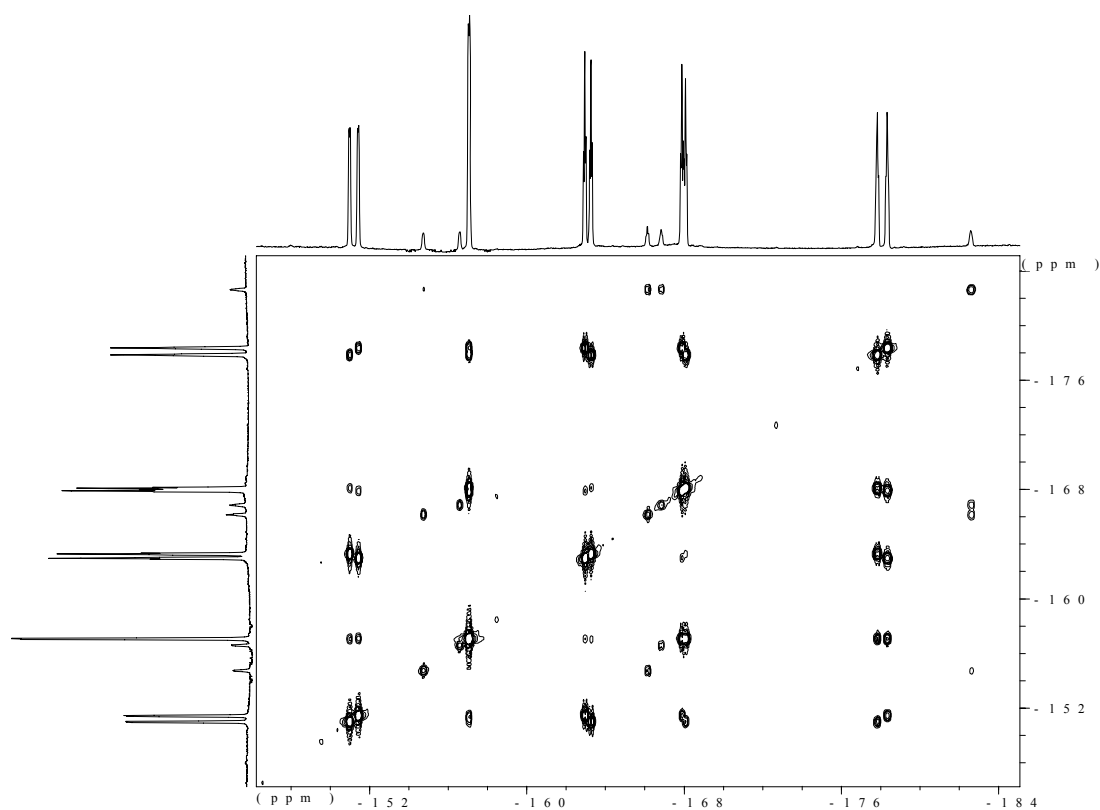


Abbildung 42: ^{19}F - ^{19}F -NMR-COSY-Spektrum (376 MHz, d^8 -Toluol) von Verbindung **18** bei 240 K.

Mit den so gewonnenen Informationen konnte eine Linienformanalyse der temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren durchgeführt werden. Der dabei erhaltene Eyring-Plot ist in Abbildung 43 dargestellt.

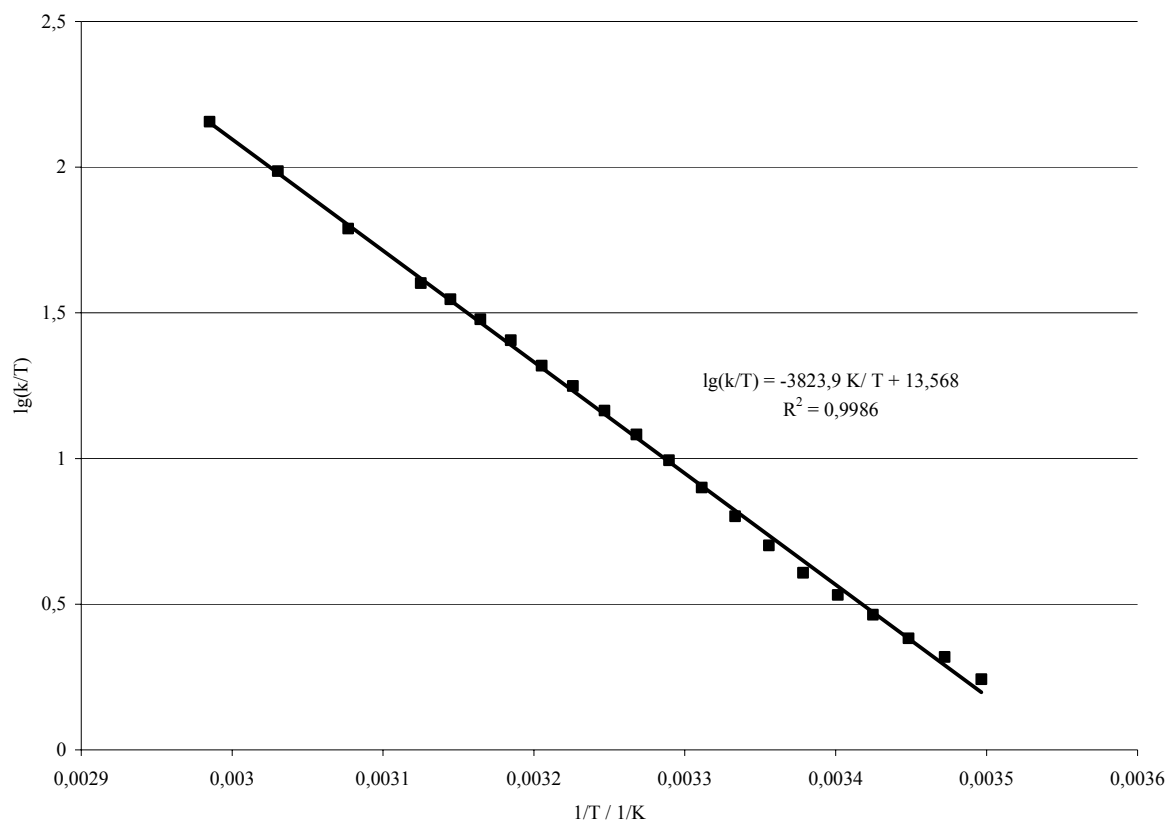


Abbildung 43: Eyring-Plot für die Rotation der Pentafluorphenylgruppen in Verbindung 18.

Aus der Lage der Ausgleichsgerade berechnen sich die thermodynamischen Aktivierungsparameter zu $\Delta H^\ddagger = 73.2 \text{ kJ/mol} \pm 0.1 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S^\ddagger = 62.1 \text{ J/K}\cdot\text{mol} \pm 0.4 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$. Mit diesen Werten ergibt sich für die freie Aktivierungsenthalpie bei 298 K ein Wert von $\Delta G^\ddagger_{298} = 54.6 \text{ kJ/mol} \pm 0.6 \text{ kJ/mol}$.

Beim Vergleich aller erhaltenen Werte für die Aktivierungsenthalpien zeigt sich, dass für die Lanthan-, Yttrium- und Lutetiumverbindung die Enthalpien im selben Bereich liegen, wobei eine leichte Erhöhung der Aktivierungsbarriere mit steigendem Atomradius zu beobachten ist. Lediglich die Scandiumverbindung weist eine deutlich geringere Aktivierungsbarriere auf, was möglicherweise auf den deutlich kleineren Atomradius des Scandiumatoms zurückzuführen ist. So können vermutlich die stabilisierenden Fluorkontakte aus Platzgründen nicht in dem Maße ausgebildet werden wie bei den größeren Seltenerdmetallen. Eine quantitative Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie für die Rotation der Pentafluorphenylgruppen und den Atomradien der Seltenerdmetalle ist allerdings nicht möglich. Die thermodynamischen Parameter sind in nochmals aufgelistet.

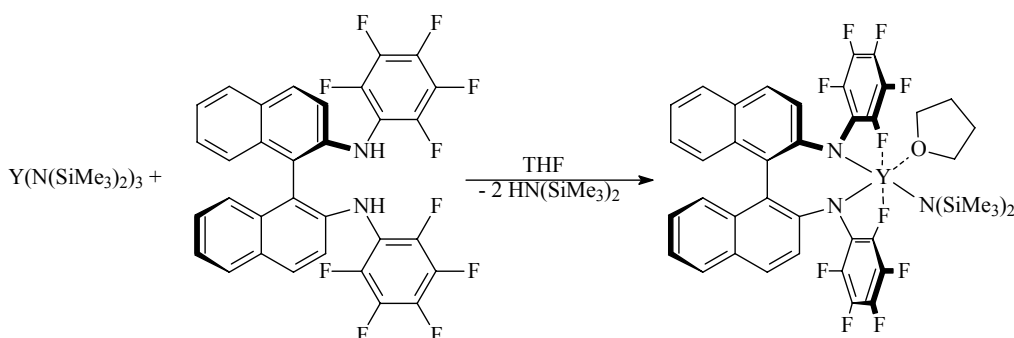
Verb.	Metall	r^{3+} (Å), KZ: 6	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/K·mol)	ΔG^\ddagger_{298} (kJ/mol)
18	La	1.172	73.2	62.1	54.6
17	Y	1.040	67.4	45.4	53.9
21	Lu	1.001	71.4	59.0	53.6
16	Sc	0.885	40.3	-28.1	48.7

Tabelle 32: Thermodynamische Aktivierungsparameter für die Rotation der Pentafluorphenylringe.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für das gesamte Spektrum der Seltenerdmetalle Verbindungen der Zusammensetzung $[(R)-(BINAF)Ln(N(SiMe_3)_2)(DME)]$ dargestellt werden können. Diese Verbindungen zeigen wie die BPFPA-Verbindungen bei Raumtemperatur eine Rotation der Pentafluorphenylgruppen. Bei den BINAF-Verbindungen liegt jedoch die Aktivierungsbarriere für die Rotation höher, so dass eine Bestimmung der thermodynamischen Aktivierungsparameter möglich ist. Dabei besitzen die Verbindungen mit den größten Seltenerdmetallen auch die höchsten Aktivierungsbarrieren für die Rotation der Pentafluorphenylringe und damit im Umkehrschluss die stabilsten Metall-Fluorkontakte ausbilden.

3.2.2. Darstellung und Charakterisierung der Verbindung $[(R)-(BINAF)Y(N(SiMe_3)_2)(THF)]$

Während die Reaktion zweier Äquivalente BPFPA-H mit $Y(N(SiMe_3)_2)_3$ in THF nur Gemische aus zweifach und dreifachsubstituierter Verbindung liefert, gelingt die Darstellung der Verbindung $[(R)-(BINAF)Y(N(SiMe_3)_2)(THF)]$ **17** auf diesem Weg in guten Ausbeuten (Schema 45).



Schema 45: Darstellung von $[(R)-(BINAF)Y(N(SiMe_3)_2)(THF)]$ **22**.

Verbindung **22** wurde durch 1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse charakterisiert. Dabei finden sich im ^{19}F -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur drei stark verbreiterte Signale. Beim Abkühlen auf 220 K zeigt sich wieder

das von den DME-Verbindungen bekannte Spektrum mit zehn Signalen gleicher Intensität. Die temperaturabhängigen Spektren sind in Abbildung 44 gezeigt.

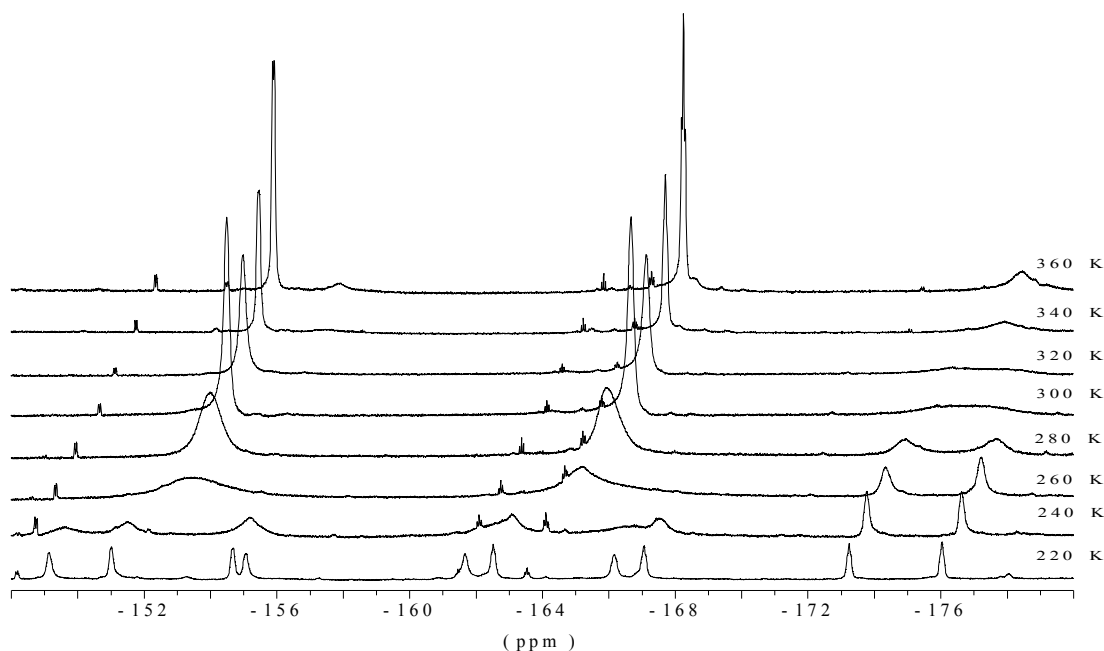


Abbildung 44: Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren (376 MHz, d^8 -Toluol) von $[(\text{R})\text{-(BINAf)Y(N(SiMe}_3\text{))}(THF)]$ **22** im Bereich von 220 K bis 360 K.

Zwecks Zuordnung der Signale zu den einzelnen Pentafluorphenylresten wurde ein ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 45 gezeigt ist.

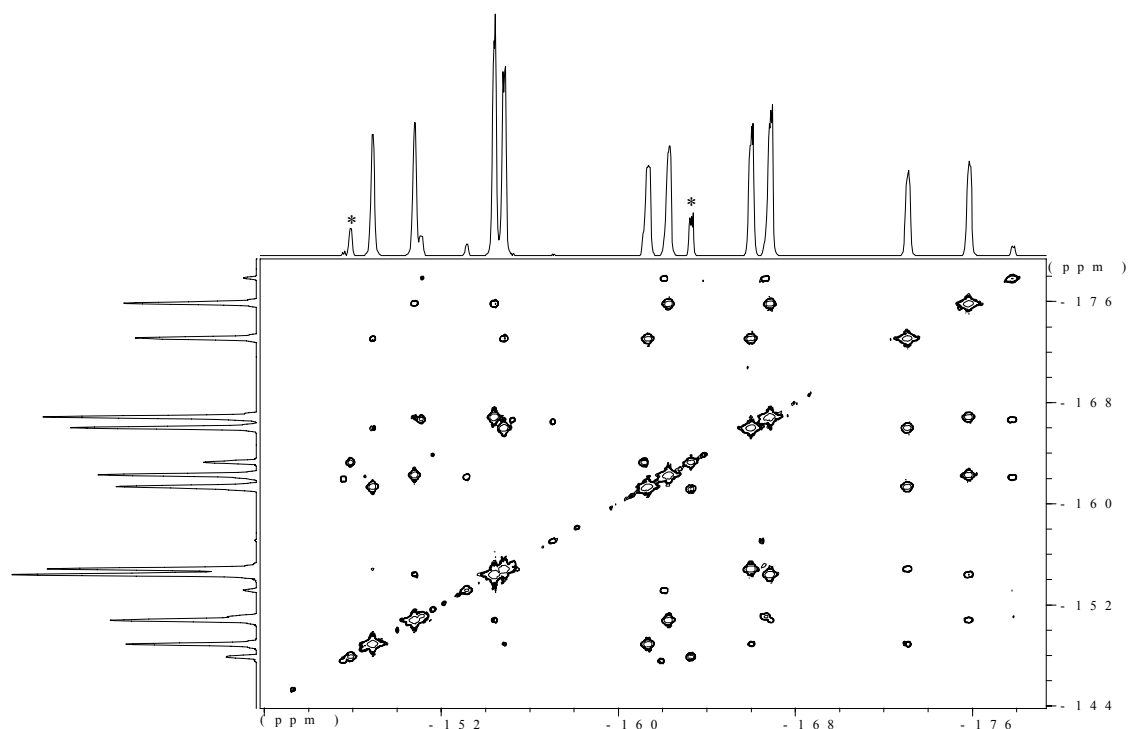


Abbildung 45: ^{19}F - ^{19}F -NMR-COSY-Spektrum (376 MHz, d^8 -Toluol) von Verbindung **22** bei 220 K. Die mit * markierten Signale stammen von Resten des freien Liganden.

Wiederum gelingt die Zuordnung unter Verwendung der Kopplungssignale der *para*-Fluoratome mit den verbleibenden vier Fluoratomen des jeweiligen Pentafluorphenylrestes. Mit dieser Zuordnung wurde anschließend eine Linienformanalyse der temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren durchgeführt. Der hierbei erhaltene Eyring-Plot ist in Abbildung 46 dargestellt.

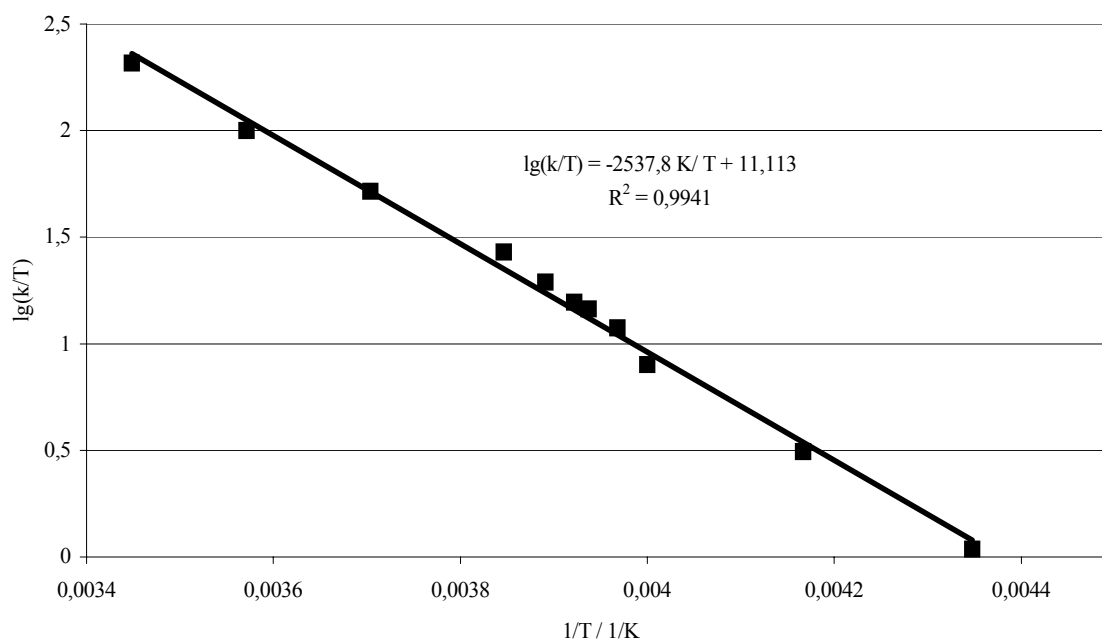


Abbildung 46: Eyring-Plot für die Rotation der Pentafluorphenylgruppen in Verbindung **22**.

Mit Hilfe der Steigung und des y-Achsenabschnittes der Ausgleichsgerade lassen sich wiederum die Aktivierungsparameter der Rotation der Pentafluorphenylgruppen in Verbindung **22** berechnen. Es ergibt sich hierbei für die mittlere Aktivierungsenthalpie ein Wert von $\Delta H^\ddagger = 48.5 \text{ kJ/mol} \pm 0.3 \text{ kJ/mol}$ und für die mittlere Aktivierungsentropie ein Wert von $\Delta S^\ddagger = 15.2 \text{ J/K}\cdot\text{mol} \pm 1.3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$. Die freie Aktivierungsenthalpie bei 298 K berechnet sich damit zu $\Delta G^\ddagger_{298} = 44.0 \text{ kJ/mol} \pm 0.8 \text{ kJ/mol}$.

Der hier erhaltene Wert für die freie Aktivierungsenthalpie von Verbindung **22** liegt damit um fast 10 kJ/mol unter demjenigen der analogen DME-Verbindung. Der vermutlich wichtigste Grund hierfür ist der geringere räumliche Anspruch und die größere Flexibilität des koordinierten THF-Moleküls im Vergleich zum chelatisierend angebundenen DME.

Durch Umkristallisation aus Benzol lassen sich zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung **22** erhalten. Die Kristalle enthalten pro Formeleinheit zusätzlich zwei Moleküle Benzol. $[(R)\text{-(BINAF)Y(N(SiMe}_3)_2)(\text{THF})] \cdot 2 \text{ C}_6\text{H}_6$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P 1 mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 47 dargestellt, und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 33 und Tabelle 34 aufgeführt.

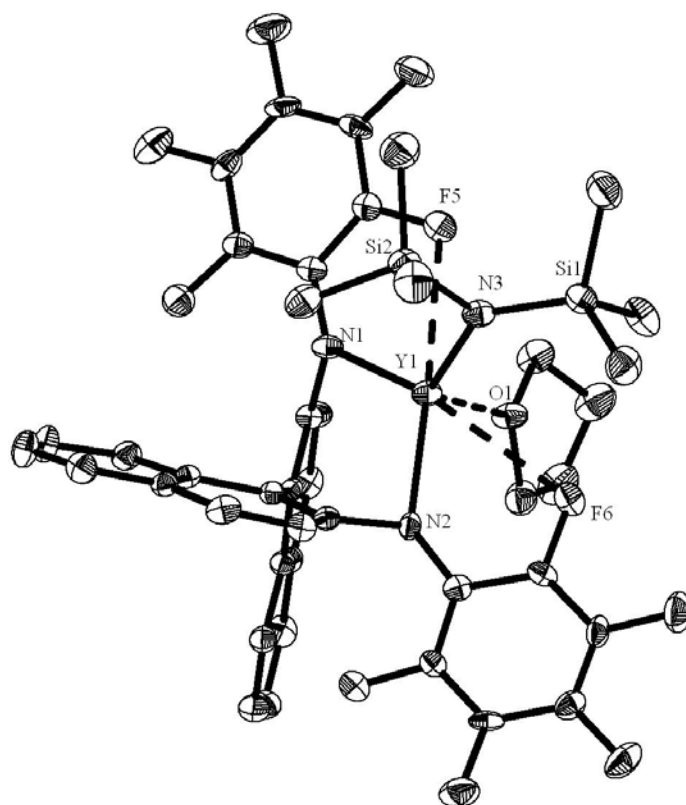


Abbildung 47: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[(R)\text{-(BINAF)Y(N(SiMe}_3)_2)(\text{THF})] \cdot 2 \text{ C}_6\text{H}_6$ im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Koordinative Bindungen sind durch unterbrochene Linien dargestellt. Die

Wasserstoffatome und die Benzolmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

N1-Y1	2.271(5)	N2-Y1	2.259(5)
N3-Y1	2.206(5)	O1-Y1	2.313(4)
F5-Y1	2.951(4)	F6-Y1	2.996(4)
N3-Si1	1.715(5)	N3-Si2	1.724(5)
C1-N1	1.386(7)	C7-N1	1.417(7)
C18-N2	1.422(7)	C27-N2	1.390(8)
C6-F5	1.376(8)	C28-F6	1.375(6)

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung [(R)-(BINAF)Y(N(SiMe₃)₂)(THF) · 2 C₆H₆] **22** in Å.

N2-Y1-N1	112.4(2)	N3-Y1-N1	121.0(2)
N1-Y1-O1	89.2(2)	N3-Y1-N2	116.1(2)
N2-Y1-O1	96.2(2)	N3-Y1-O1	116.0(2)
Si1-N3-Si2	121.7(3)	C1-N1-C7	119.8(5)
C27-N2-C18	120.1(5)		

Tabelle 34: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung [(R)-(BINAF)Y(N(SiMe₃)₂)(THF) · 2 C₆H₆] **22** in °.

Das Yttriumatom in Verbindung **17** ist von den drei Amidostickstoffatomen, dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls und zwei Fluoratomen koordiniert, so dass sich eine Koordinationszahl von sechs ergibt. Dabei bilden die Stickstoffatome mit dem Sauerstoffatom ein Tetraeder aus, bei dem zwei Flächen von den koordinierenden Fluoratomen überkappt sind.

Im Vergleich zum DME-Addukt **17** sind die Stickstoff-Yttriumbindungen zu den BINAF-Stickstoffatomen mit 2.26 Å bzw. 2.27 Å relativ kurz. Ebenso ist die Bindung zum Silylamidostickstoff mit 2.21 Å kürzer als in Verbindung **17** (2.23 Å). Die Gründe für die Bindungsverkürzung sind in der Verminderung der Koordinationszahl und der erhöhten Lewis-Acidität des Metallatoms zu suchen.

Das gleiche Bild bietet sich für den Abstand des THF-Sauerstoffatoms zum Yttriumatom, der mit 2.31 Å fast so kurz ist wie in der Tris(BPFPA)-Verbindung **9**, für die ein Abstand von 2.29 Å beobachtet wird.

Interessanterweise sind die Abstände zu den koordinierenden Fluoratomen mit 2.96 Å bzw. 3.00 Å ausgesprochen lang. Dieser lange Abstand steht mit der geringen Rotationsbarriere der Pentafluorphenylgruppen in Einklang und zeigt die schwache Fluor-Yttrium-Wechselwirkung. Zwar ist diese Wechselwirkung nur relativ schwach, aber offensichtlich definitiv vorhanden, da die Fluor-Kohlenstoffbindungen der koordinierenden Fluoratome verglichen mit denen der nicht-koordinierenden um etwa 2 pm verlängert sind.

Bemerkenswert ist auch der große Winkel, den die beiden Naphthylebenen einschließen, in Verbindung **22** sind die beiden Ebenen fast senkrecht zueinander angeordnet.

Der eingeschlossene Winkel an der dem Metallatom zugewandten Seite beträgt 92° und ist damit deutlich größer als im DME-Addukt **17**.

Verbindung **22** unterscheidet sich also überraschenderweise signifikant bezüglich der Struktur und des dynamischen Verhaltens von dem DME-Addukt **17**. Auf die Reaktivität der Verbindung wird in Kapitel 3.3 näher eingegangen.

3.2.3. Darstellung und Charakterisierung der Verbindung [(*rac*)-(BINAF)Y(CH₂SiMe₃)(THF)₂]

Des Weiteren wurden Versuche zur Synthese der entsprechenden Alkylverbindung unternommen. Dabei konnte die Verbindung [(*rac*)-(BINAF)Y(CH₂SiMe₃)(THF)₂] **23** durch Umsetzung von (*rac*)-BINAF-H₂ mit [Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂] in Toluol erhalten werden.

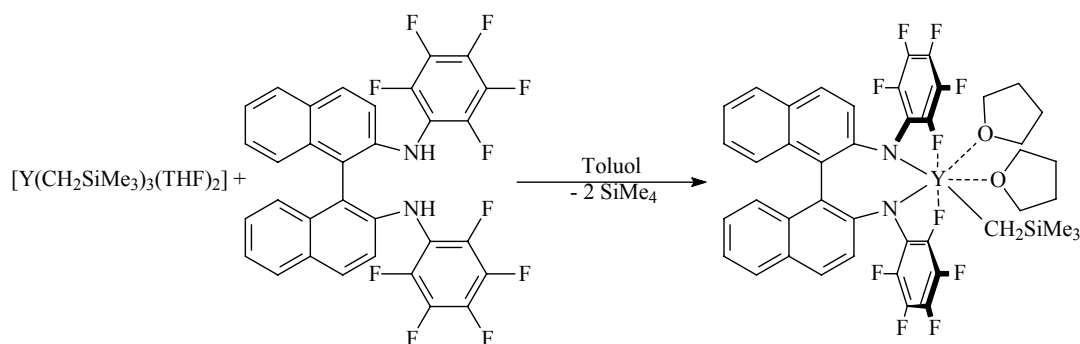


Abbildung 48: Darstellung von [(*rac*)-(BINAF)Y(CH₂SiMe₃)(THF)₂] **23**.

Die Verbindung wurde mittels ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie sowie durch CHN-Analyse charakterisiert. Dabei finden sich im ¹⁹F-NMR-Spektrum lediglich drei Signalgruppen für die Pentafluorophenylgruppen, wobei die Signale deutlich verbreitert sind. Da für die *para*-Fluoratome auch nur ein Signal beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass die Flexibilität im Molekül deutlich größer ist als in den oben besprochenen Bissilylamidoverbindungen. Dies liegt vermutlich am deutlich kleineren Silylalkylrest, wodurch eine Rotation der Pentafluorophenylgruppen deutlich erleichtert wird.

Allerdings gelang es nicht, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung zu erhalten, und auch die Reaktivität der Verbindung wurde nicht näher untersucht.

3.3. Reaktivität der Pentafluorphenylamidverbindungen

3.3.1. Reaktivität der Verbindungen gegenüber Silylamid-verdrängenden Reagentien

Um für katalytische Anwendungen zur Verfügung zu stehen, sollten sich die Silylamidogruppen durch verschiedene Reagenzien ersetzen lassen. Primär bieten sich hierfür Alkohole an. Allerdings zeigt sich, dass bei der Umsetzung von $[(\text{BPFPA})_2\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ und $[(R)\text{-(BINAF)La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ mit jeweils einem Äquivalent $i\text{PrOH}$ lediglich Produktgemische isoliert werden können, was sich in zahlreichen Signalen im ^{19}F -NMR-Spektrum ausdrückt. Dabei ist aber zu bemerken, dass im NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung mit der BINAF-Verbindung in DME für die Hauptkomponente der Mischung genauso wie bei der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Verbindung lediglich die *para*-Fluoratome ein scharfes Signal bei -178.33 ppm liefern, während die *ortho*- und *meta*-Fluoratome als breite Signale beobachtet werden. Allerdings gelang es nicht, den *iso*Propylatkomplex rein darzustellen.

Der Versuch, den stark protischen Alkohol durch die schwächer protische Verbindung Cyclopentadien zu ersetzen, führte sowohl im Falle der BPFPA- als auch der BINAF-Verbindung zu Produktgemischen mit nicht interpretierbaren ^{19}F -NMR-Spektren.

Bessere Ergebnisse lieferte hingegen die Umsetzung der Yttriumverbindungen **12** und **22** mit dem sterisch sehr anspruchsvollen 2,6-Ditertbutyl-4-methylphenol (HOAr'), welche im NMR-Maßstab ausgeführt wurden. Wird eine toluolische Lösung der Yttrium-BPFPA-Verbindung **12** bei Raumtemperatur zunächst mit einem halben Äquivalent des Phenols versetzt und nimmt direkt ein ^1H -NMR-Spektrum, so wird bei 0.08 ppm ein Signal beobachtet, welches dem freien Silylamin zugeordnet werden kann. Daneben werden noch die Signale des freien Phenols beobachtet, für welches vor allem das Signal der *tert*Butylgruppen bei 1.36 ppm charakteristisch ist. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt zwei Signalsätze im Verhältnis 79:21, wovon der intensitätsstärkere dem Edukt (-152.25 ppm, *o*-F) zugeordnet werden kann. Es ist auf Grund des Silylaminsignals im Protonenspektrum davon auszugehen, dass es sich bei der neu gebildeten Spezies (A, -153.67 ppm, *o*-F) um das gewünschte Produkt $[(\text{BPFPA})_2\text{Y}(\text{OAr}')(\text{DME})]$ handelt. Lässt man die erhaltenene Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur stehen und nimmt anschließend nochmals ein NMR-Spektrum auf, so lässt sich im ^{19}F -NMR-Spektrum ein weiteres Signal (B, -151.65 ppm, *o*-F) detektieren. Das Verhältnis Edukt:A:B beträgt 67:26:7. Auch im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich die Bildung zweier Produkte beobachten, da neben dem Signal des freien Phenols im Bereich der *tert*Butylgruppen zwei weitere Signale bei 1.46 ppm und 1.56 ppm beobachtet werden.

Interessant ist hierbei, dass die beiden Signale ungefähr dieselbe Intensität aufweisen. Bei Zugabe eines weiteren halben Äquivalents Phenol wird im ^{19}F -NMR-Spektrum eine deutliche Verstärkung der Signale der neu gebildeten Produkte gefunden, wobei nun ein Signalverhältnis von Edukt:A:B von 30:46:24 beobachtet wird. Die Bildung der homoleptischen Verbindung **9** kann auf Grund des Vergleichs mit Referenzspektren ausgeschlossen werden. Allerdings wird im ^1H -NMR-Spektrum noch immer ein deutlicher Anteil des freien Phenols gefunden. Daher wurde das NMR-Rohr für weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Das danach aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt allerdings weiterhin das Signal des freien Phenols. Die beiden Signale der neu gebildeten Verbindungen A und B bleiben bei ungefähr gleicher Intensität. Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet man wieder die drei schon bekannten Signalsätze, wobei hier die Intensität der Ausgangsverbindung deutlich abgenommen hat, aber noch immer detektierbar ist. Es findet sich ein Signalverhältnis von Edukt:A:B von 15:60:25. Interessanterweise finden sich in allen ^{19}F -Spektren keine Signale des protonierten Liganden. Da die Signale der ^1H -NMR-Spektren nicht mit denjenigen der ^{19}F -NMR-Spektren korreliert werden können, bleibt die Interpretation spekulativ. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Alkoholysereaktion der BPFPA-Verbindung **12** relativ unselektiv verläuft und zu mindestens zwei Produkten führt. Da auch nach einer langen Reaktionszeit noch freies Phenol sowie Reste von Verbindung **12** beobachtet werden, ist davon auszugehen, dass die Reaktion relativ langsam verläuft, wobei auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf Grund der geringen Selektivität der Reaktion bei Raumtemperatur keine Alternative darstellt. Die entsprechenden ^{19}F -NMR-Spektren sind in Abbildung 49 gezeigt.

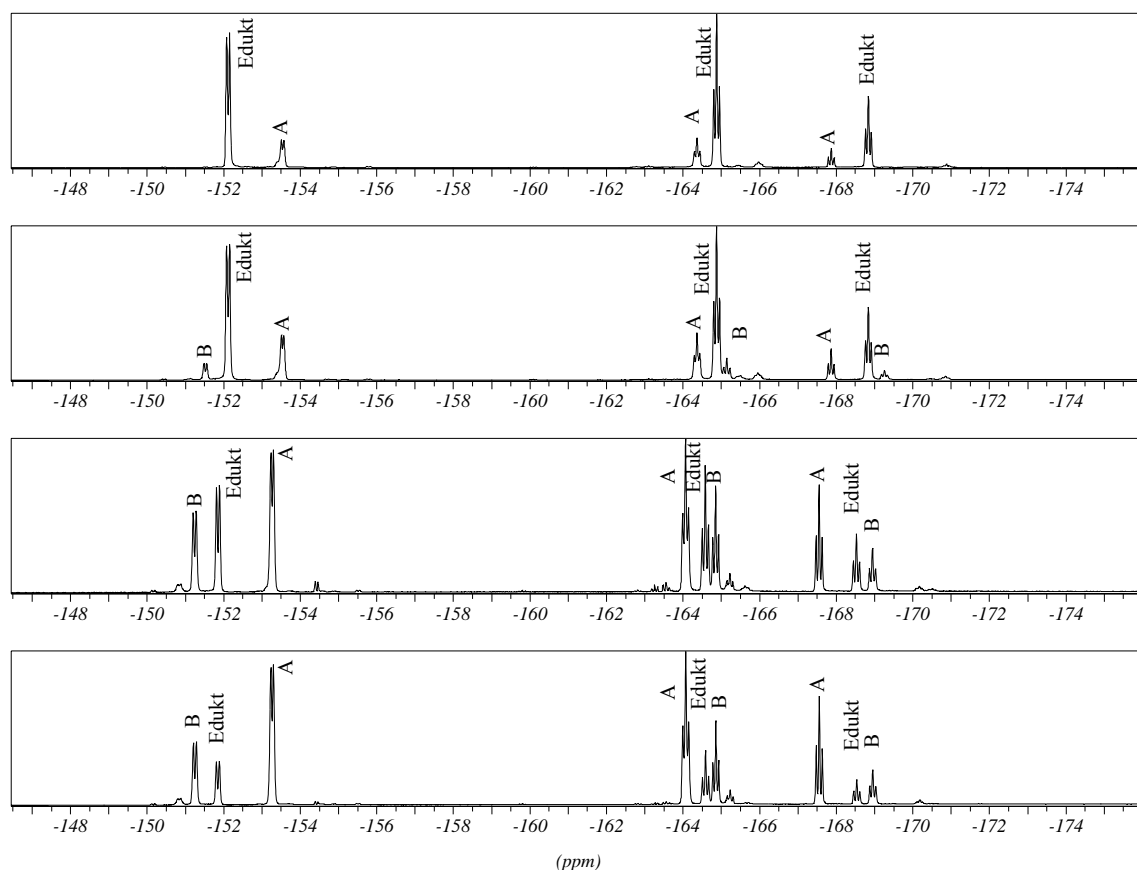


Abbildung 49: ^{19}F -NMR-Spektren (282 MHz, C_6D_6) der Reaktion von Verbindung **12** mit HOAr' . Die Spektren wurden unmittelbar nach Zugabe von 0.5 Äquivalenten HOAr' (ganz oben), nach zwei Stunden (darunter), nach Zugabe von insgesamt 1 Äquivalent HOAr' (darunter) und nach weiteren zwölf Stunden aufgenommen.

Ein leicht verändertes Bild findet sich für die BINAf-Yttriumverbindung **22**. Hier wird bereits kurz nach der Zugabe eines halben Äquivalents des Phenols, kein dem Phenol zuzuordnendes Signal im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet. Stattdessen wird die Bildung eines neuen Produkts beobachtet, was sich gut an Hand des Signals der *tert*Butylgruppen des Phenolatliganden bei 1.17 ppm festmachen lässt. Darüber hinaus wird noch ein Signal der Silylamidogruppe des Edukts mit ungefähr derselben Intensität wie für das Signal des freien Silylamins gefunden, was bei Zugabe eines halben Äquivalents auch erwartet wird. Auf Grund der oben erwähnten Dynamik der Pentafluorphenylreste lassen sich an Hand des Fluorspektrums leider keine Aussagen über den Reaktionsverlauf treffen, da nur breite Signalgruppen beobachtet werden. Auf Grund der ähnlichen Intensitäten der Signale der *tert*Butylgruppen der neu gebildeten Verbindung, des freien Silylamins und der Silylamidogruppe des Edukts ist davon auszugehen, dass sich die gewünschte Verbindung $[(\text{R})\text{-(BINAf)Y(OAr') (THF)}]$ gebildet hat. Nach Zusatz eines weiteren halben Äquivalents Phenol wird eine Zunahme der Signale der neu gebildeten Verbindung und des freien

Silylamins beobachtet. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Signals der Silylamidogruppe des Edukts ab und es wird noch ein Signal für die Reste des freien Phenols beobachtet. Wird die erhaltene Lösung nochmals für zwölf Stunden bei Raumtemperatur belassen und anschließend erneut NMR-Spektren aufgenommen, so werden lediglich noch Spuren des Edukts gefunden, während das Signal des freien Phenols fast verschwunden ist und sich lediglich das Signal der neu gebildeten Verbindung beobachten lässt. Die Protonenspektren sind in Abbildung 50 dargestellt.

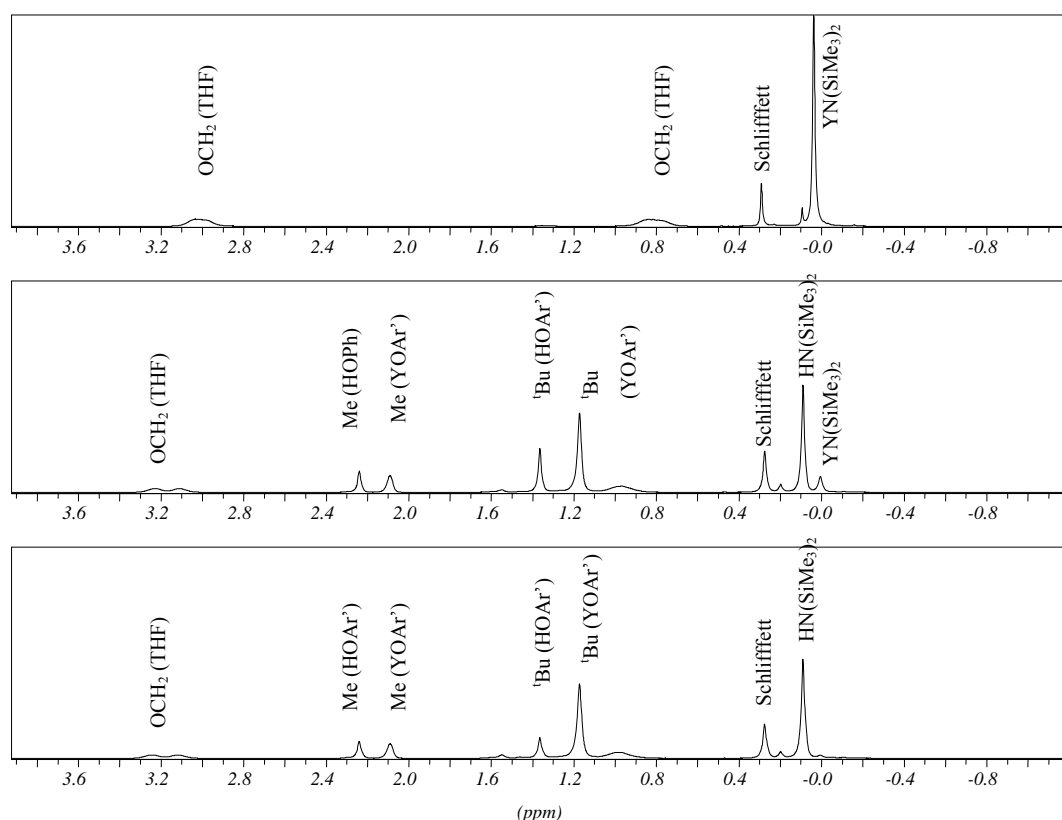


Abbildung 50: ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, C_6D_6) von Verbindung **22** (oben), nach Zugabe von ca. 0.5 Äquivalenten HOAr' (Mitte) und nach Zugabe eines Äquivalents HOAr' (unten).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden bei Raumtemperatur lediglich stark verbreiterte Signale beobachtet. Daher wurde auch ein ^{19}F -NMR-Spektrum und ein ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum bei 220 K aufgenommen. Hierbei lassen sich zwei Verbindungen identifizieren, wobei keine dem Edukt entspricht. Die beiden Verbindungen liegen im Verhältnis 77:23 nebeneinander vor. Auf Grund der laut ^1H -NMR-Spektren sauber verlaufenden Reaktion ist davon auszugehen, dass es sich bei der Überschusskomponente um die gewünschte Verbindung $[(\text{BINAF})\text{Y}(\text{OAr}')(\text{THF})]$ handelt. Da das Protonenspektrum keinen Hinweis auf ein weiteres Produkt gibt, handelt es sich bei der zweiten Verbindung eventuell um einen At-

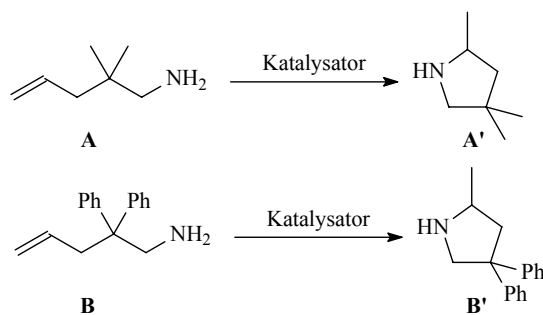
Komplex der Form $[\text{H}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2][\text{Y}(\text{BINAF})_2]$. Die Signale des Kations im Protonenspektrum könnten hierbei von dem freien Silylamin und den aromatischen Signalen der Naphthylreste verdeckt sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Alkoholyse mit dem sperrigen Phenol zwar selektiver verläuft als mit *iso*Propanol, jedoch kommt es auch hier zur Bildung von Nebenprodukten. Darüber hinaus bleibt festzuhalten, dass die Reaktion mit Verbindung **17**, vermutlich durch den Chelateffekt bedingt, deutlich selektiver verläuft als mit der BPFPA-Verbindung.

3.3.2. Test der erhaltenen Verbindungen in der katalytischen Hydroaminierung von terminaler Aminoalkene

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt sind viele Beispiele für die mit Seltenerdmetallkomplexen katalysierte intramolekulare Hydroaminierung von Aminoolefinen in der Literatur beschrieben. Daher lag es nahe, die erhaltenen Verbindungen auf ihre katalytische Aktivität in dieser Reaktion zu testen.

Hierzu wurden als Testsubstrate zwei 1-Amino-4-pentene verwendet, von denen eines in 2-Position mit zwei Methylgruppen (**A**) und eines mit zwei Phenylgruppen (**B**) substituiert ist. Die beiden Verbindungen und ihre erwarteten Zyklisierungsprodukte sind in Schema 46 dargestellt.



Schema 46: Die beiden verwendeten 1-Amino-4-pentene und die zu erwartenden Zyklisierungsprodukte.

Die Versuche wurden im NMR-Maßstab durchgeführt. Dazu wurden 6 μmol des entsprechenden Pentafluorphenylamids in 0.6 ml des entsprechenden deuterierten Lösungsmittels gelöst. Zu dieser Lösung wurden anschließend 0.30 mmol des Substrats gegeben. Die erhaltenen Lösungen wurden für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gelagert und anschließend mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht.

Leider zeigte sich, dass die synthetisierten Pentafluoramidokomplexe nicht die erhoffte Reaktivität in der katalytischen Hydroaminierung zeigen. Die Bis(BPFPA)-Verbindungen des Cer **14** und Samarium **15** zeigen keine katalytische Aktivität gegenüber

Substrat **A**, so dass in den NMR-Spektren lediglich die Signale des Aminopentens beobachtet werden. Ein Erwärmen der Reaktionsmischungen für zwölf Stunden auf 60° C ergab ebenso keine messbare Produktkonzentration.

Für die Binaphthylamidverbindung ergibt sich ein leicht verändertes Bild. Die hergestellten Verbindungen wären für diese Reaktion besonders attraktiv, da sie durch den chiralen Liganden in der Lage sein sollten, eine Stereoinduktion auf das Substrat auszuüben. Allerdings zeigt sich, dass die Lanthanverbindung [(BINAF)La(N(SiMe₃)₂)(DME)] ebenso wie die BPFPA-Verbindungen in der Hydroaminierung inaktiv sind. Dies ist in Anbetracht der Tatsache, dass für die entsprechende Yttrium- und Lutetiumverbindung ein geringer Umsatz des Substrates beobachtet wurde, umso erstaunlicher. Sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum können Signale des Zyklisierungsprodukts beobachtet werden. Allerdings findet der Umsatz nur zu etwa 3% statt, was der Menge des eingesetzten Katalysators entspricht. Das ¹³C-NMR-Spektrum der Umsetzung mit der Yttriumverbindung sowie die simulierten Spektren für Edukt und Produkt sind in Abbildung 51 gezeigt. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol bzw. THF erbrachte ebenso wenig eine Verbesserung der katalytischen Aktivität wie eine Erhöhung der Reaktionstemperatur.

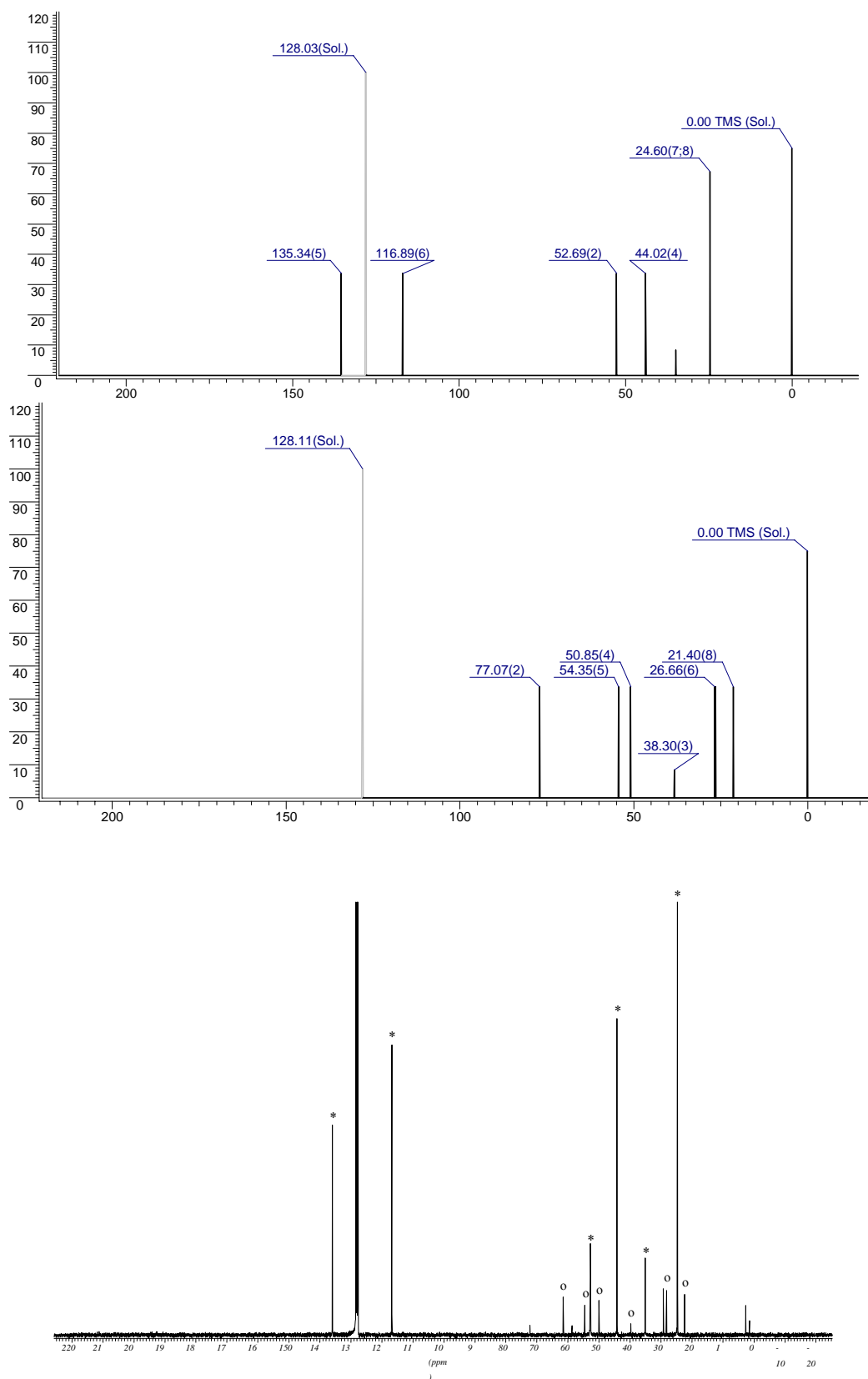


Abbildung 51: Simulierte ^{13}C -NMR-Spektren von A (oben) und A' (Mitte) und das gemessene ^{13}C -NMR-Spektrum (50 MHz, C_6D_6) der Hydroaminierungsreaktion von A mit Verbindung 12 (unten). Die Signale des Edukts im gemessenen Spektrum sind mit einem *, die des Produkts mit ° gekennzeichnet.

Die Vermutung, dass das chelatisierende DME die Reaktion von **A** unterdrückt, konnte durch ein Hydroaminierungsexperiment mit der entsprechenden THF-Verbindung entkräftet werden, in welchem ebenfalls keine katalytische Aktivität beobachtet werden konnte.

Mit dem sterisch anspruchsvolleren Substrat **B** konnten weder für die Binaphthylamidolanthanverbindung noch für die entsprechende Yttriumverbindung Signale des Zyklisierungsprodukts in den NMR-Spektren beobachtet werden. In sind nochmals alle Hydroaminierungsexperimente und die dabei erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Katalysator	LM	Substrat	Ausbeute in %
$[(\text{BINAf})\text{Lu}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$	C_6D_6	A	<5
$[(\text{BINAf})\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$	C_6D_6	A	0
$[(\text{BINAf})\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$	C_6D_6	A	<5
$[(\text{BINAf})\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$	C_7D_8	A	0
$[(\text{BINAf})\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$	$\text{d}^8\text{-THF}$	A	0
$[(\text{BINAf})\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{THF})]$	C_6D_6	A	0
$[(\text{BINAf})\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$	C_6D_6	B	0
$[(\text{BPFPA})_2\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$	C_6D_6	A	0
$[(\text{BPFPA})_2\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$	C_6D_6	A	0

Tabelle 35: Ergebnisse der katalytischen Hydroaminierung mit Seltenerdmetallbistrimethylsilylamiden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich die hier getesteten Pentafluorphenylamidoverbindungen der Seltenerdmetalle nicht als Katalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoolefinen eignen. Vielmehr zeigen die hier untersuchten Verbindungen im günstigsten Fall stöchiometrische Umsätze. Mögliche Gründe hierfür sind zum einen die hohe Lewis-Acidität des Metallatoms, wodurch das entstehende Amin sehr fest an das Metallatom gebunden wird und nicht durch ein neues Substratmolekül verdrängt werden kann. Zum anderen könnten die Metall-Fluorkontakte zu stabil sein, um eine Koordination der olefinischen Doppelbindung an das Metallatom zu erlauben, was in dem von *Marks* postulierten Mechanismus vorgesehen ist. Infolgedessen könnte es dann zu einer Inhibierung der Zyklisierung kommen, wodurch das gewünschte Produkt nicht ausgebildet werden kann. Darüber hinaus liegt die Vermutung nahe, dass der Silylamidoligand den ersten Schritt der Katalyse, die Substitution des Silylamidoliganden durch das Substrat über eine Aminolyse nicht oder schwer vollzieht. Ein interessanter Versuch für zukünftige Arbeiten wären daher Katalysestudien mit Alkylkomplexen, wie z.B. $[(\text{R})-(\text{BINAf})\text{YCH}_2\text{SiMe}_3(\text{THF})_2]$.

3.3.3. Test der erhaltenen Verbindungen in der katalytischen Ring-öffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton

Neben der Katalyse der Addition von Element-Wasserstoffbindungen an Olefine werden Seltenerdmetalle wie in der Einleitung erwähnt auch für Polymerisationsreaktionen eingesetzt. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die Ring-öffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton.

Daher lag es nahe, die erhaltenen Verbindungen in Hinblick auf ihre Polymerisationseigenschaften zu testen. Dazu wurden jeweils 50 mg des jeweiligen Metallkomplexes in 50 ml THF bzw. Toluol gelöst und mit der 400fachen Menge ϵ -Caprolacton versetzt. Die durchgeführten Polymerisationsexperimente sowie die Eigenschaften der dabei erhaltenen Polymere sind in Tabelle 36 aufgelistet.

Katalysator	LM	Zeit/ min	gel.	Äq. O=PPh ₃	Ausbeute/ %	M _w / g/mol	PD
[(BPFPA) ₂ Sm(N(SiMe ₃) ₂)(DME)]	THF	1	x		74	166100	45.31
[(BPFPA) ₂ Sm(N(SiMe ₃) ₂)(DME)]	THF	5	(x)	3	84	34610	3.34
[(BPFPA) ₂ Sm(N(SiMe ₃) ₂)(DME)]	THF	30	(x)	10	100	70470	8.17
[(BPFPA) ₂ Sm(N(SiMe ₃) ₂)(DME)]	THF	60	(x)	10	100	57980	1.71
[(BPFPA) ₂ Sm(N(SiMe ₃) ₂)(DME)]	THF	30		20	93	162600	2.57
[(BINAF)La(N(SiMe ₃) ₂)(DME)]	THF	60		10	100	77420	1.06
[(BINAF)La(N(SiMe ₃) ₂)(DME)]	THF	30		20	100	77520	1.03
[(BPFPA) ₃ Y(THF)]	THF	1080			91	126700	1.17
[(BPFPA) ₃ Sm(THF) ₂]	Tol	3			87	73690	1.08
[(BPFPA) ₃ Sm(THF) ₂]	THF	3			81	36160	1.01

Tabelle 36: Ergebnisse der ROP von ϵ -Caprolacton. [Katalysator]/[ϵ -Caprolacton] = 1/400 bei 25 °C.

Bei den ersten Polymerisationsversuchen mit der Samariumverbindung **10** zeigte sich, dass diese Verbindung eine ausgesprochen hohe Aktivität besitzt. So geliert das Reaktionsgemisch bereits nach einer Reaktionszeit von einer Minute so stark, dass es nicht mehr rührbar ist. Das aus dieser Reaktion erhaltene Polymer besitzt erwartungsgemäß eine extrem breite Molekulargewichtsverteilung.

Um die Reaktion etwas zu verlangsamen und eine kontrollierte Polymerisationsreaktion zu erreichen, wurde dem Katalysator zusätzlich Triphenylphosphinoxid als Moderator beigemischt. Dieses sollte während der Reaktion an das Metallatom koordinieren, wodurch zeitweise konkurrierende Koordinationsstellen blockiert und das Kettenwachstum verlangsamt werden sollte. Bereits der Zusatz dreier Äquivalente des Moderators bezogen auf die Menge des Katalysators zeigt einen deutlichen Effekt. Hier ist zwar noch immer eine deutliche Zunahme der Viskosität zu beobachten, allerdings bleibt die Reaktionsmischung rührbar. Das bei der Reaktion erhaltene Polymer weist bereits eine

deutlich engere Molekulargewichtsverteilung als bei der Reaktionsführung ohne das Additiv auf. Jedoch ist die Molekulargewichtsverteilung immer noch sehr breit. Durch Zusatz größerer Mengen des Moderators lassen sich engere Molekulargewichtsverteilungen einstellen, wobei im günstigsten Fall ein Polydispersitätswert von 1.57 erreicht wird. Dieser Wert ist allerdings für Seltenerdmetallkomplexe noch immer relativ hoch. So erhielten *Guillaume et al.* beispielsweise mit homoleptischen Hydridoboratverbindungen Polymere mit Polydispersitäten zwischen 1.1 und 1.4.^[206]

Bessere Ergebnisse erbrachten die Polymerisationsversuche mit der (R)-(BINAF)-Lanthan-Verbindung **18**. Diese liefert in Gegenwart von zehn bzw. zwanzig Äquivalenten Triphenylphosphinoxid Polymere mit ausgesprochen enger Molekulargewichtsverteilung (PD-Werte von 1.03 bis 1.06) und relativ hohen mittleren Molekulargewichten von über 77000 g/mol.

Interessanterweise eignen sich auch die homoleptischen BPFPA-Verbindungen des Samarium und Yttrium **9** als Polymerisationskatalysatoren. Hier wurde ebenfalls Poly- ϵ -Caprolacton mit einer relativ engen Molekulargewichtsverteilung, das heißt PD-Werte zwischen 1.01 und 1.17, und teilweise hohen Molekulargewichten (bis zu 126000 g/mol für die Yttriumverbindung) erhalten. Es zeigt sich auch, dass die Samariumverbindung Polymermaterial mit engeren Polydispersitäten aber geringere Molekulargewichte als die Yttriumverbindung liefert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass alle getesteten Pentafluorphenylamidokomplexe der Seltenerdmetalle in der Lage sind, als Katalysatoren in der Ring-öffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton zu wirken. Dabei zeigte die Samariumverbindung **15** eine extrem hohe Aktivität, was die Zugabe einer Moderatorsubstanz erforderlich macht, um einen einigermaßen kontrollierten Reaktionsverlauf zu erhalten. Bessere Ergebnisse lieferten die BINAF-Metallkomplexe sowie die homoleptischen BPFPA-Verbindungen. Mit diesen Verbindungen konnten Polymere mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden.

Kapitel III

Erdalkalimetall- und Seltenerdmetall(II)- Komplexe mit Pentafluorphenylamidoliganden

1. Einleitung

1.1. Erdalkalimetalle im Kontext der organischen Katalyse

1.1.1. Amidkomplexe der schwereren Erdalkalimetalle

Während die Komplexchemie des Magnesiums^[207, 208, 209] in den letzten Jahrzehnten ausführlich untersucht wurde, gibt es verhältnismäßig wenige systematische Untersuchungen zur Komplexchemie der übrigen Erdalkalimetalle. Dies liegt unter anderem auch an der im Vergleich mit den Alkalimetallen relativ geringen Reaktivität der reinen Metalle der Gruppe 2, wodurch die Komplexe schwer zugänglich werden. Das Beryllium nimmt auf Grund seiner hohen Toxizität eine Sonderrolle ein, daher ist seine Komplexchemie nur relativ wenig entwickelt.^[210, 211, 212, 213]

Erst in den letzten Jahren wurde neben einer reinen Strukturchemie^[214, 215, 216] eine Reihe katalytischer Anwendungen mit den schwereren Seltenerdmetallen entwickelt. Die Elemente Calcium, Strontium und Barium sind auf Grund der großen Ionenradien und der niedrigen Elektronegativität in ihrer Reaktivität den Seltenerdmetallen recht ähnlich. Zur Stabilisierung molekularer Verbindungen dieser Elemente werden sterisch sehr anspruchsvolle Liganden benötigt. Die Liganden sollten gegenüber Austauschprozessen in Lösung stabil sein, da gemischte Verbindungen der schwereren Erdalkalimetalle oftmals zu Dismutierungsreaktionen neigen. Neben Cyclopentadienid- und Phenolatliganden bieten sich vor allem Amidoliganden zur Stabilisierung von Komplexverbindungen dieser Elemente an.

Ähnlich wie bei den Seltenerdmetallen wurde bei den schwereren Seltenerdmetallen die ersten Amidokomplexe mit dem Bis(trimethylsilyl)amidoliganden synthetisiert. Es zeigte sich hierbei, dass die Direktsynthese aus reinem Metall und dem Amin in THF ebenso wenig abläuft wie die Synthese aus Amin und Metall in flüssigem Ammoniak. Allerdings konnten die entsprechenden Verbindungen $[M(N(SiMe_3)_2)_2(THF)_x]$ ($M = Ca, Sr, Ba$) aus den Metallen in einer Mischung aus Ammoniak und THF dargestellt werden.^[217, 218] Darüber hinaus lässt sich die etherfreie Calciumverbindung durch Reaktion des Amins mit durch Cokondensation mit Toluol aktiviertem Calciummetall generieren.^[219, 220] Weiterhin sind die etherfreien Bis(trimethylsilyl)amidoverbindungen entweder durch Salzmetathesereaktionen aus den Erdalkaliiodiden,^[221] -tosylaten^[222] und -alkoxiden^[223] oder durch Transmetallierungsreaktionen mit Zinn^[224, 225] und Quecksilberverbindungen^[226] zugänglich. Abhängig von der Herstellungsweise können die Bissilylamidoverbindungen verschiedene Struktur motive ausbilden. Dabei treten sowohl mononukleare als auch dinukleare

Verbindungen auf. Einen guten Überblick hierüber gibt ein Übersichtsartikel von *Westerhausen*.^[227]

Diese Silylamidoliganden blieben für lange Zeit die einzigen Prekursoren für definierte Amidoverbindungen der schwereren Erdalkalimetalle, abgesehen von Arbeiten über Carbazolat-^[228] und Diazabutadienliganden.^[229] Erst im Jahr 2002 veröffentlichte *Harder* die Darstellung von Bis- β -diketiminatokomplexen der Elemente Magnesium, Calcium, Strontium und Barium.^[230]

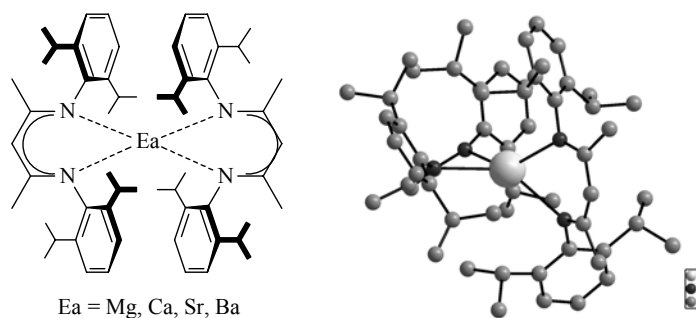


Abbildung 52: Schema der *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)- β -diketiminatokomplexe $[\text{Ea}(\text{DIPPnacnac})_2]$ und ein Bild der Kristallstruktur der Bariumverbindung.

Mit demselben Liganden konnten *Chisholm*^[231, 232] und *Hill*^[233] auch gemischte Komplexe dieser Elemente darstellen. Der Bis- β -Ketiminatoligand wurde in der Folge in zahlreichen gemischten Verbindungen eingesetzt. Ebenfalls von *Hill* wurde auch über Phosphiniminatverbindungen dieser Elemente berichtet.^[234, 235] Daneben existieren Berichte über Amidinato-,^[236, 237, 238] Bisiminoacenaphthen-,^[239] Aminotroponiminato-^[240, 241] und Guanidatoliganden.^[242]

Die Chemie der Arylamide der schwereren Seltenerdmetalle wurde bereits in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts untersucht. Dort berichtete *Sanderson* über die Umsetzung von Calciummetall mit Diphenylamin in flüssigem Ammoniak. Allerdings wurden die hierbei erhaltenen Produkte lediglich bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Luft und Wasser untersucht.^[243] Im gleichen Jahr konnte aus der Umsetzung von Diethylmagnesium mit Diphenylamin die homoleptische Magnesiumverbindung isoliert werden.^[244] Die Dioxanaddukte der Diphenylamide der schwereren Elemente konnten erstmals von *Fröhlich* im Jahr 1975 durch Salzmetathesereaktionen dargestellt werden.^[245] Danach vergingen über 25 Jahre bis zu weiteren Berichten über Arylamidokomplexe der schwereren Erdalkalimetalle. In der Arbeitsgruppe um *Ruhlandt-Senge* konnten eine Reihe homoleptischer Aryl-Silylamidoverbindungen dargestellt werden.^[246, 247] Schließlich wurden von der Arbeitsgruppe um *Westerhausen* die Diphenylamidokomplexe der Erdalkalimetalle als monomere THF- und DME-Addukte synthetisiert und strukturell charakterisiert.^[248]

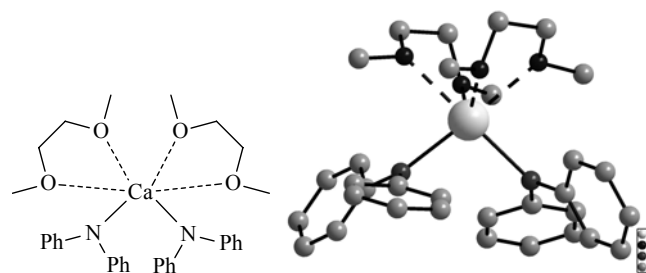


Abbildung 53: Schema und Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Ca}(\text{NPh}_2)_2(\text{DME})_2]$.

Aus der gleichen Arbeitsgruppe stammen auch Berichte über die entsprechenden Anilidverbindungen, wobei es hier zur Ausbildung oligo- und polymerenr Strukturen kommt.^[249]

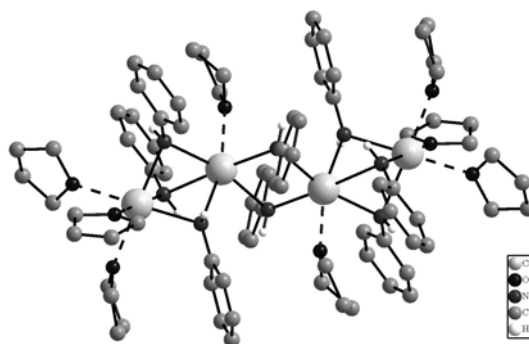


Abbildung 54: Kristallstruktur von $[\text{Ca}(\text{NHPh})_2(\text{THF})_2]_4$.

Bislang ist lediglich eine Verbindung der Erdalkalimetalle mit Pentafluorphenylamidoliganden bekannt. Hierbei handelt es sich um die Magnesiumverbindung $[\text{Mg}(\text{BPFPA})_2(\text{OEt}_2)_2]$, welche durch Reaktion von Di-*n*-butylmagnesium mit BPFPA-H in Diethylether dargestellt und kristallographisch charakterisiert werden konnte.^[23]

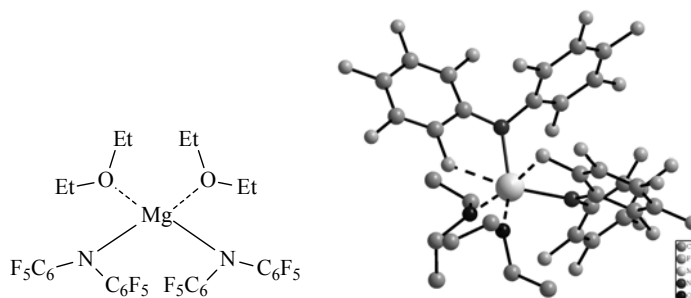


Abbildung 55: Schema und Kristallstruktur von $[\text{Mg}(\text{BPFPA})_2(\text{OEt}_2)_2]$.

1.1.2. Katalytische Eigenschaften von Erdalkalimetallkomplexen

Zusätzlich zur Synthese neuartiger Komplexverbindungen der schwereren Erdalkalimetalle wurden diese Komplexe auch im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität

untersucht. Auf Grund der ähnlichen Ionenradien und der vergleichbaren Elektronegativität ist eine katalytische Wirksamkeit bei denselben Reaktionen zu erwarten, in welchen zweiwertige Seltenerdmetallkomplexe katalytische Aktivität zeigen. Hierzu zählen wie in Kapitel II erläutert vor allem Heterofunktionalisierungen von olefinischen Doppelbindungen und Polymerisationsreaktionen.

Ebenso wie die Seltenerdmetallkomplexe wurden Metallkomplexe der Elemente der Gruppe II auch auf ihre Eignung in der katalytischen Hydroaminierung untersucht. Erstmals berichteten *Hill et al.* über die intramolekulare katalytische Hydroaminierung mit einem β -Diketiminatocalciumkomplex. Hierbei konnte in guten Umsätzen und unter milden Reaktionsbedingungen eine Reihe von Aminoalkenen zyklisiert werden.^[250] Aus der Arbeitsgruppe um *Roesky* wurde über die katalytische Aktivität von Aminotroponiminatoverbindungen bezüglich dieses Reaktionstyps berichtet.^[240, 241] Im gleichen Arbeitskreis wurde auch die intramolekulare katalytische Hydroaminierung von Aminoalkinen mit Hilfe von Bis(phosphanimido)methanidverbindungen untersucht.^[251]

Darüber hinaus existieren ähnlich wie bei den Seltenerdmetallverbindungen Berichte über Alkalimetallverbindungen als Katalysatoren für die Hydrosilylierung von Olefinen,^[252] für die Hydrophosphinierung von Carbodiimiden^[253] und in der *Tischenko*-Reaktion.^[254]

Die ersten Berichte über Polymerisationsreaktionen mit den schwereren Elemente der zweiten Gruppe stammen aus der Arbeitsgruppe um *Harder*. Dort konnte gezeigt werden, dass Dibenzylkomplexe in der Lage sind, Styrol zu polymerisieren.^[255, 256, 257] Neben diesem unpolaren Monomer existiert auch ein Bericht über Polymerisationsreaktionen mit dem polaren Methylmethacrylat. Als Katalysatoren dienten hierbei Metallocenkomplexe der schwereren Erdalkalimetalle, die mittels Triethylaluminium aktiviert wurden.^[258]

Auch die Ring-öffnende Polymerisation der zyklischen Ester ϵ -Caprolacton und Dilactid ist mit Metallkomplexen der Elemente der zweiten Gruppe möglich. Hierbei ist vor allem Calcium als Metallatom attraktiv, da es vom menschlichen Körper metabolisiert werden kann. Daher müsste es bei Polymeren für medizinische Anwendungen nach beendeter Polymerisation nicht aus dem Polymer entfernt werden. So wurden zunächst *in situ* hergestellte Calcium-*isopropanolat*komplexe auf ihre Fähigkeit zur Polymerisation von ϵ -Caprolacton und Dilactid untersucht.^[259] Darüber hinaus existiert eine Reihe von Berichten mit definierten Katalysatoren. So wurde über das Polymerisationsverhalten von β -Diketonato-,^[260] Diphenolato-,^[260, 261] Bis- β -diketiminato- und Trispyrazolylboratoverbindungen^[231] berichtet.

Komplexverbindungen der Erdalkalimetallelemente zeigen also eine große katalytische Aktivität in einer Vielzahl Lewis-Säure vermittelter Reaktionen. Da die Chemie dieser Elemente bisher kaum untersucht wurde, ist davon auszugehen, dass noch weiter interessante Anwendungen gefunden werden können.

1.2. Komplexverbindungen der zweiwertigen Seltenerdmetalle

1.2.1. Amidoverbindungen der zweiwertigen Seltenerdmetalle

Während alle Seltenerdelemente in dem dreiwertigen Oxidationszustand vorliegen können, existieren für einige Elemente auch Verbindungen mit der zweiwertigen Oxidationsstufe. Hierbei ist vor allem die Chemie der zweiwertigen Verbindungen des Samarium, Europium und Ytterbium untersucht worden, da diese Verbindungen unter den Seltenerdmetallen die stabilsten Verbindungen mit der Oxidationsstufe +II bilden. Es existieren jedoch auch Berichte über zweiwertige Verbindungen des Neodym,^[262] Dysprosium,^[263, 264] Thulium^[264, 265] und seit kurzem auch des Lanthan.^[266]

Die Verbindungen können durch Redoxtransmetallierung mit Quecksilberverbindungen, durch Salzmetathese mit den entsprechenden Diiodiden oder durch Reduktion der dreiwertigen Verbindungen erhalten werden.

Zur Stabilisierung der Verbindungen dienen neben sperrigen Alkyl-, Pentafluoraryl-, substituierten Cyclopentadienyl- und Alkoxyliganden wiederum Amidoliganden, insbesondere der Bis(trimethylsilyl)amidoligand. So konnten zu Beginn der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts in der Arbeitsgruppe um *Andersen* erstmals neben verschiedenen At-Komplexen die Verbindungen $[\text{Eu}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{DME})_2]$,^[267] $[\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{DMPE})]$ ^[268] und $[\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$ ^[269] sowie später von *Evans* die deutlich empfindlichere Verbindung $[\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2]$ ^[270] dargestellt und isoliert werden.

Wie auch bei den dreiwertigen Seltenerdmetallverbindungen finden sich für die zweiwertigen Verbindungen eine Reihe von Beispielen für andere Amidoliganden. So sind einige Verbindungen mit Pyrazolato-,^[271] Trispyrazolylborato-,^[272, 273, 274] Trisazenido-,^[275] Carbazolato-,^[276, 277] Guadinato-,^[278] Formamidinato-,^[279] Phosphaniminato-,^[280] Bis- β -ketiminato^[281] und Aminotroponiminatoliganden^[241] in der Literatur beschrieben.

Darüber hinaus finden auch Berichte über aromatische Amidoverbindungen des zweiwertigen Samarium, Europium und Ytterbium. Mit dem Diphenylamidoliganden wurde über eine Samariumverbindung $\text{Sm}(\text{NPh}_2)_2(\text{THF})_4$ ^[282] sowie eine Ytterbiumverbindung $\text{Yb}(\text{NPh}_2)_2(18\text{-Krone-6})$ ^[283] berichtet. Über die entsprechende Europiumverbindung finden sich keine Berichte. Darüber hinaus existieren Berichte über Komplexe mit verschiedenen

unsymmetrisch substituierten Amidoliganden. So wird über Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{N}(\text{DIPP})\text{SiMe}_3)_2\text{Ln}(\text{THF})_2]$ ($\text{DIPP} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$; $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$),^[284] $[(\text{N}(\text{Ph})\text{SiMe}_3)\text{Ln}(\text{DME})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$)^[285] und $[(\text{N}(\text{o-MeO})\text{Ph})\text{SiMe}_3)\text{Ln}(\text{DME})/(\text{THF})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$)^[286, 287] berichtet.

Allerdings finden sich bislang keine Berichte über Pentafluorphenylamidverbindungen der Seltenerdmetallverbindungen in der zweiwertigen Oxidationsstufe.

1.2.2. Katalytische Aktivität von Metallkomplexen der zweiwertigen Seltenerdmetalle

Seit ihrer Entdeckung wurden zweiwertige Verbindungen der Seltenerdmetalle in der organischen Synthesechemie genutzt. Hierbei kommt vor allem SmI_2 als Ein-Elektron-Reduktionsmittel zum Einsatz, wobei aber immer stöchiometrische Mengen der Verbindung eingesetzt werden. Einen Überblick über die Verwendung von Seltenerdmetallverbindungen in der organischen Synthese gibt ein Übersichtsartikel von *Molander*.^[288] Daneben wurde über die Eigenschaft der zweiwertigen Seltenerdmetallverbindungen berichtet, Distickstoff unter reduzierenden Bedingungen zu binden.^[289, 290, 291]

Abgesehen von diesen stöchiometrischen Reaktivitätseigenschaften wurde auch die katalytische Aktivität dieser Verbindungen untersucht. Insbesondere im Rahmen der Polymerisation von Methacrylaten und zyklischen Lactonen wurden diese Verbindungen untersucht.

In der Polymerisation von Methylmethacrylat wurden bislang vor allem Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen, dem Cyclopentadienidliganden verwandten Ligandensystemen eingesetzt. Die ersten Untersuchungen beschäftigten sich mit C_5Me_5 -Verbindungen des Ytterbium.^[292] So konnten *Wang et al.* eine Serie von Komplexen der zweiwertigen Seltenerdmetalle Ytterbium und Europium mit funktionalisierten Indenylliganden synthetisieren, welche bei hohen Aktivitäten PMMA mit teilweise engen Molekulargewichtsverteilungen lieferten.^[293, 294, 295, 296, 297, 298]

Aber auch für Komplexe ohne Cp-Liganden finden sich Berichte über die katalytische Aktivität in der MMA-Polymerisation. Dazu gehören beispielsweise Verbindungen mit Bis- β -diketiminatoliganden^[299, 300] oder auch ionische Arylamidoverbindungen.^[301]

Ähnlich intensiv wie die Polymerisation von Methylacrylat ist die Ring-öffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton untersucht worden. Die ersten Studien auf diesem Gebiet stammen von *Evans*, der eine Reihe verschiedenener Samarium(II)-verbindungen, darunter Silylamido-, Fluorenyl-, Indenyl- und Cp-Verbindungen, zur Polymerisation einsetzte.^[302] In den folgenden Jahren wurde eine Reihe von Verbindungen mit Cp-analogen

Ligandensystemen auf ihre Eignung zur Ring-öffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton getestet.^[303, 304, 305, 306] Darüber hinaus existiert eine Reihe von Berichten über die Ring-öffnende Polymerisation mit Phenolato-,^[307, 308, 309, 310] Phosphido-^[311, 312] und Bis(phosphanimin)methanidokomplexen.^[313]

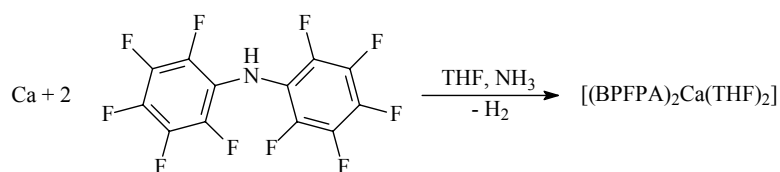
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Bis(pentafluorphenyl)amidkomplexe der Erdalkalimetalle

2.1.1. Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Ca}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_2]$

Wie in der Einleitung erwähnt existieren mehrere Zugangswege zu homoleptischen Amiden der Erdalkalimetalle. Den bequemsten stellt hierbei die Synthese aus dem jeweiligen Erdalkalimetall und dem freien Amin in einer Mischung aus THF und Ammoniak dar.

Daher erschien dieser Weg auch für die Darstellung der Pentafluorphenylamidkomplexe geeignet. Um einen möglichst vollständigen Umsatz des eingesetzten Erdalkalimetalls zu gewährleisten, wurde das Calcium zunächst in flüssigem Ammoniak aufgelöst und dann bei tiefen Temperaturen mit einer Lösung von BPFPA-H in THF versetzt. Nach der Aufarbeitung wird ein farbloses in warmem Hexan begrenzt lösliches Pulver der Verbindung $[(\text{BPFPA})_2\text{Ca}(\text{THF})_2]$ **24** erhalten. Diese Verbindungen konnte durch ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert werden. Dabei finden sich wie schon von den Seltenerdmetallverbindungen bekannt im ^{19}F -NMR-Spektrum in Benzol drei Signale für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Fluoratome.



Schema 47: Darstellung von $[(\text{BPFPA})_2\text{Ca}(\text{THF})_2]$ **24**.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Einsatz von THF als koordinierendes Lösungsmittel nötig ist, da bei der Reaktion mit Toluol und Ammoniak keine Umsetzung stattfand.

Durch Abkühlen einer gesättigten Hexanlösung auf -30°C erhält man farblose Kristalle von **24**. $[\text{Ca}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C 2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **24** ist in Abbildung 56 dargestellt, Tabelle 18 und Tabelle 19 geben ausgewählte Bindungslängen und -winkel an.

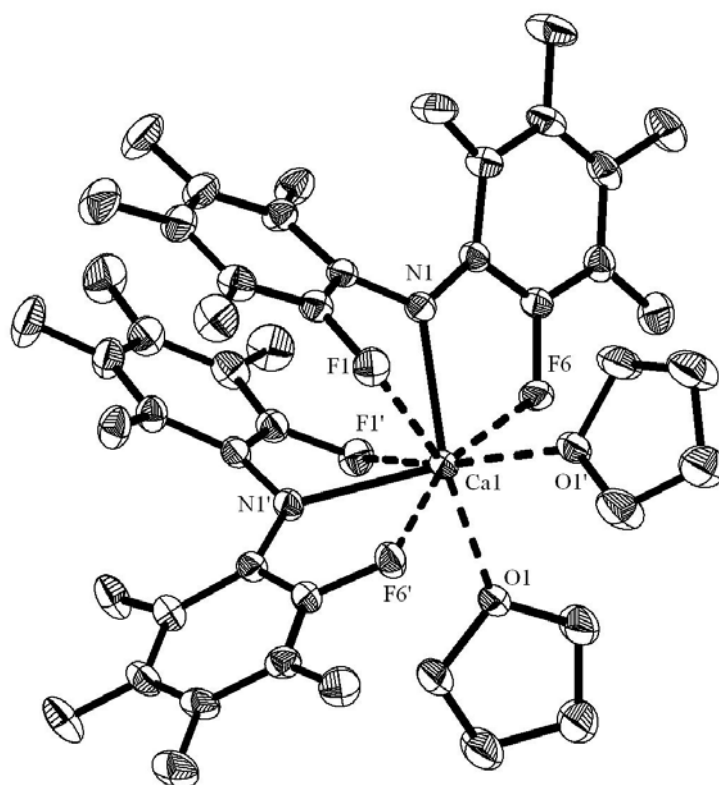


Abbildung 56: ORTEP-Darstellung von Verbindung **24** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Wasserstoffatome der THF-Moleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Koordinative Bindungen sind durch unterbrochene Linien dargestellt.

Ca1-N1	2.379(2)	Ca1-O1	2.316(2)
Ca1-F1	2.771(2)	Ca1-F6	2.520(2)
C1-N1	1.385(3)	C7-N1	1.374(3)
C2-F1	1.366(3)	C8-F6	1.370(3)

Tabelle 37: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **24** in Å.

N1-Ca1-N1	95.7(1)	O1-Ca1-N1	94.9(1)
O1-Ca1-N1	148.1(1)	O1-Ca1-O1	91.7(1)
C7-N1-C1	122.4(2)		

Tabelle 38: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung **24** in °.

Das Molekül besitzt C_2 -Symmetrie, wobei das Calciumatom auf der Drehachse liegt. Das Calciumatom in Verbindung **24** wird von den beiden Stickstoffatomen des BPFPA-Liganden, den beiden Sauerstoffatomen der THF-Moleküle und vier *ortho*-Fluoratomen der BPFPA-Moleküle koordiniert. Damit nimmt das Calciumatom die für s-Block-Metalle ungewöhnlich hohe Koordinationszahl acht ein. Beide BPFPA-Liganden sind in einem κ^3 -Bindungsmodus an das Metallatom angebunden. Die Koordinationsumgebung des Calciumatoms lässt sich am besten durch ein zweifach überkapptes trigonales Prisma beschreiben. Dabei bilden jeweils ein Stickstoff-, ein Sauerstoff- und ein Fluoratom die

Grund- und Deckfläche des Prismas, während die verbleibenden beiden Fluoratome zwei Seitenflächen des Prismas überkappen.

Der Ca-N-Abstand beträgt 2.38 Å und liegt damit im gleichen Bereich wie die Ca-N-Abstände in der entsprechenden Diphenylamidoverbindung $[\text{Ca}(\text{NPh}_2)_2(\text{DME})_2]$ (2.36 Å bzw. 2.38 Å),^[248] in welcher das Calcium aber nur die Koordinationszahl sechs aufweist. Allerdings ist die Bindungslänge deutlich größer als in den Silylamidverbindungen $[\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2]$ (2.30 Å)^[314] und $[\text{Ca}(\text{N}(\text{DIPP})\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2]$ (2.30 Å).^[248] Beide Verbindungen besitzen Calciumatome in der Koordinationszahl vier.

Der Abstand zwischen dem Calciumatom und dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls ist mit 2.32 Å sehr kurz und liegt deutlich unter den Werten der Verbindung $[(2,5\text{-Diphenylpyrazolato})_2\text{Ca}(\text{THF})_4]$ (2.46 Å bis 2.50 Å), in welcher das Calciumatom auch die Koordinationszahl acht einnimmt.^[315] Die Bindungslängen zwischen dem Calciumatom und den Sauerstoffatomen der DME-Moleküle in $[\text{Ca}(\text{NPh}_2)_2(\text{DME})_2]$ sind mit Werten zwischen 2.41 Å und 2.48 Å ebenfalls deutlich länger als in Verbindung **24**.^[248] In den oben erwähnten Silylamidoverbindungen sind die Abstände zu den THF-Sauerstoffatomen mit 2.38 Å^[314] und 2.36 Å^[248] ebenfalls länger als in Verbindung **24**.

Für die Calcium-Fluor-Abstände findet man je Ligand eine kurze (2.52 Å) und eine lange (2.77 Å) Wechselwirkung. Die Cambridge Strukturdatenbank weist lediglich einen Eintrag zu einer Verbindung mit Calcium-Fluorkontakten zu organisch gebundenem Fluor auf: in der Verbindung $[\text{Ca}(\text{hexafluoracetylacetonat})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ findet sich ein Calcium-Fluor-Abstand von 2.52 Å, was genau demjenigen in Verbindung **24** beobachteten kürzeren Wert entspricht.

Wie auch bei den Verbindungen der Seltenerdmetallatome aus Kapitel II sind die C-F-Bindungen zu den am Metall koordinierten Fluoratomen auf 1.37 Å verlängert. Da diese Bindungsaufweitung in allen bisher betrachteten Verbindungen auftritt, kann sie als Kriterium für das Vorliegen einer Metall-Fluor-Wechselwirkung herangezogen werden.

Verbindung **24** stellt somit die erste Calciumverbindung mit fluorierten Amidoliganden dar. Auf ihre katalytische Wirkung in der Ring-öffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton wird in Kapitel 2.3 näher eingegangen.

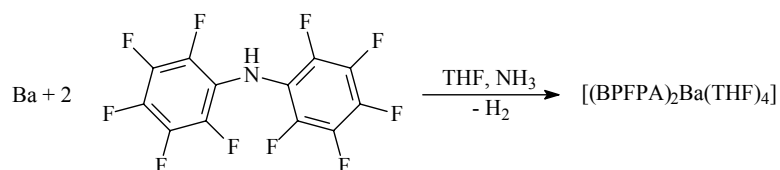
2.1.2. Versuch zur Darstellung von $[\text{Sr}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_x]$

Die entsprechende Strontiumverbindung ließ sich nicht in analoger Weise darstellen. Es wurde bei der Reaktion ein dunkler Rückstand erhalten und das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen mehrerer Spezies an. Versuche, die gewünschte Verbindung durch

Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln zu erhalten sind gescheitert. Möglicherweise sind Verunreinigungen im Strontiummetall für die gescheiterte Reindarstellung verantwortlich.

2.1.3. Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Ba}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_4]$

Im Gegensatz zur Strontiumverbindung gelingt die Darstellung der entsprechenden Bariumverbindung problemlos in guter Ausbeute aus Bariummetall und BPFPA-H. Die bei der Reaktion erhaltene Verbindung $\text{Ba}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_4$ **25** wurde durch ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert.



Schema 48: Darstellung von $[(\text{BPFPA})_2\text{Ba}(\text{THF})_4]$ **25**.

Analog zur Calciumverbindung konnten durch Abkühlen einer gesättigten Hexanlösung auf -30°C zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden. Verbindung **25** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I 4/a$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 57 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **25**, während Tabelle 39 und Tabelle 40 ausgewählte Bindungslängen und -winkel angeben.

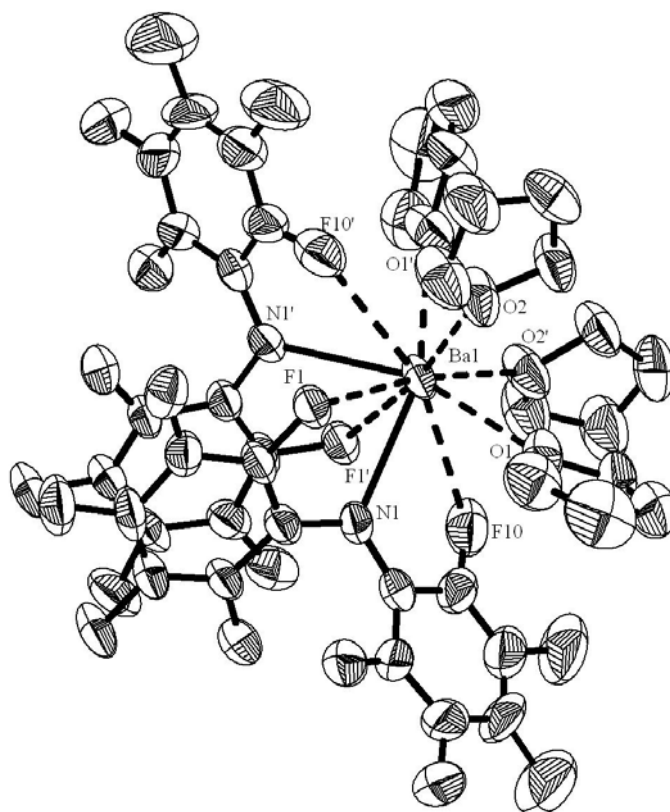


Abbildung 57: ORTEP-Darstellung von Verbindung **25** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Wasserstoffatome der THF-Moleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Koordinative Bindungen sind durch unterbrochene Linien dargestellt. Bei einem der THF-Moleküle sind zwei Methylengruppen mit einer Besetzung von 52:48 fehlgeordnet. Hier ist nur eine Position dargestellt.

Ba1-N1	2.787(6)	Ba1-O1	2.807(6)
Ba1-O2	2.771(5)	Ba1-F1	2.988(4)
Ba1-F10	2.976(6)	C1-N1	1.370(8)
C7-N1	1.358(10)	C2-F1	1.364(7)
C12-F10	1.324(11)		

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **25** in Å.

N1-Ba1-N1'	84.0(2)	N1-Ba1-O1	75.2(2)
O2-Ba1-N1	117.5(2)	O2-Ba1-O1	67.1(2)
O1-Ba1-O1'	125.9(3)	O2-Ba1-O2'	109.7(2)

Tabelle 40: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung **25** in °.

Das Molekül selbst besitzt C_2 -Symmetrie, wobei das Bariumatom auf der Drehachse liegt. Das Bariumatom in Verbindung **25** ist von den zwei Stickstoffatomen der Amidoliganden, den vier Sauerstoffatomen der THF-Moleküle und vier Fluoratomen der Pentafluorphenylreste koordiniert. Das Bariumatom besitzt also insgesamt eine Koordinationszahl von zehn. Beide BPFPA-Liganden nehmen einen κ^3 -Bindungsmodus ein. Ähnlich wie bei Seltenerdmetallkomplexen ist das Koordinationspolyeder relativ schwer zu

beschreiben. Am besten lässt sich die Koordinationsumgebung durch ein zweifach überkapptes verzerrtes quadratisches Prisma beschreiben. Dabei bilden die Amidostickstoffatome und zwei *ortho*-Fluoratome die Grundfläche des Prismas, während die vier Sauerstoffatome die Deckfläche bilden. Die beiden verbleibenden Fluoratome überkappen schließlich noch jeweils eine Fläche des Prismas.

Der Ba-N-Abstand beträgt in Verbindung **25** 2.79 Å, was deutlich länger ist als in der entsprechenden Diphenylamidoverbindung $[\text{Ba}(\text{NPh}_2)_2(\text{THF})_4]$ mit 2.70 Å.^[248] Die Silylamidoverbindungen $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2]$ ^[316] und $[\text{Ba}(\text{N}(\text{DIPP})\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2]$ ^[246] besitzen ebenfalls signifikant geringere Bindungslängen (2.59 Å bzw. 2.64 Å).

Die Distanzen zwischen Barium- und Sauerstoffatomen betragen 2.78 Å bzw. 2.80 Å. Interessanterweise sind sie damit länger als in der analogen Diphenylamidoverbindung mit 2.74 Å und den beiden Silylamidoverbindungen mit 2.73 Å und 2.69 Å. Dies ist verwunderlich, da der BPFPA-Ligand auf Grund seines elektronenziehenden Charakters die Lewis-Acidität des Metallzentrums erhöhen sollte. So sollten die THF-Moleküle fester an das Metallatom gebunden sein und kürzere Bindungsabstände besitzen. Eine mögliche Erklärung für diese langen Bindungsabstände liegt in der hohen Koordinationszahl. Während alle Vergleichsverbindungen Koordinationszahlen zwischen vier und sechs besitzen, beträgt die Koordinationszahl in Verbindung **25** zehn.

Die Metall-Fluorabstände liegen mit 2.98 Å bzw. 2.99 Å in dem für Barium-Fluorabstände üblichen Bereich: So werden beispielsweise in der polymeren Verbindung $[\text{Ba}_2(\text{hexafluoracetylacetonat})_4(\text{OEt}_2)]_n$ Barium-Fluorbindungslängen zwischen 2.97 Å und 3.09 Å beobachtet.^[317] Allerdings ist auf Grund der teilweise großen Auslenkungsellipsoide in **25** und der damit verbundenen hohen Ungenauigkeit in den Atomabständen eine detailliertere Interpretation der Bindungssituation an den Fluoratomen schwierig.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Verbindung **25** die erste Bariumverbindung mit fluorierten Amidoliganden darstellt. Auf die katalytische Aktivität in der ϵ -Caprolactonpolymerisation wird in Kapitel 2.3 näher eingegangen.

2.2. Versuche zur Darstellung von Bis(pentafluorphenyl)amidverbindungen der zweiwertigen Seltenerdmetalle

2.2.1. Versuche zur Darstellung der BPFPA-Verbindungen des Samarium und Ytterbium

Wie in der Einleitung erwähnt sind die zweiwertigen Seltenerdmetallverbindungen in ihrer Reaktivität mit den Verbindungen der schwereren Erdalkalimetalle verwandt. Daher wurde untersucht, ob sich mit dem für die Erdalkalimetalle entwickelten Syntheseprotokoll auch die zweiwertigen BPFPA-Verbindungen von Seltenerdmetallen darstellen lassen.

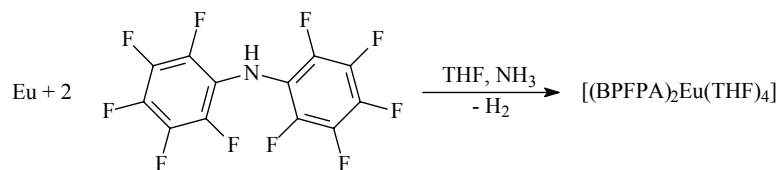
Jedoch zeigte sich für Samarium, welches sich nicht in flüssigem Ammoniak löst, dass keine Reaktion eintritt. Auch nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließendem Erwärmen liegt das eingesetzte Metallpulver in nicht abreagierter Form vor.

Etwas anders verhält es sich bei der Ytterbiumverbindung. Ytterbium löst sich wie auch die Erdalkalimetalle unter intensiver Blaufärbung in flüssigem Ammoniak. Bei Zugabe einer Lösung von BPFPA-H in THF tritt Entfärbung ein. Nach der Aufarbeitung wird ein sandfarbenes Pulver erhalten. Die Analyse durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie offenbart jedoch das Vorliegen mehrerer Spezies nebeneinander. Versuche, die gewünschte Verbindung durch Umkristallisieren zu reinigen sind gescheitert. Ein Grund für die Bildung verschiedener Spezies ist hierbei möglicherweise in der Redoxinstabilität der Ytterbium(II)spezies zu suchen. So ist beispielsweise bekannt, dass sich beim Altern von Ytterbiumlösungen in Ammoniak nach einiger Zeit auch Ytterbium(III)spezies bilden.^[318] Möglicherweise ist die gewünschte Verbindung auf anderem Weg, beispielsweise durch Aminolyse des Precursors $[\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$, darstellbar.

2.2.2. Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Eu}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_4]$

Da im Falle des Europiums der zweiwertige Oxidationszustand stabiler ist als im Falle der Ytterbiumverbindung wurde die erarbeitete Direktsynthese auf das Europium übertragen. Europium löst sich wie die Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak unter intensiver Blaufärbung. Ebenso wie beim Ytterbium verschwindet diese Färbung beim Zusatz einer Lösung von in THF gelöstem BPFPA-H. Nach der Aufarbeitung kann ein blassgelbes Pulver isoliert werden, das durch ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse als $\text{Eu}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_4$ **26** charakterisiert werden konnte. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird erneut die freie Rotation der Pentafluorphenylringe bei

Raumtemperatur beobachtet, womit sich drei Signale ergeben. Die Substanz ist sehr luftempfindlich und färbt sich bei Luftkontakt dunkel.



Schema 49: Darstellung von $[(\text{BPFP})_2\text{Eu}(\text{THF})_4]$ **26**.

Durch Abkühlen einer gesättigten Hexanlösung auf -30°C konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Eu}(\text{BPFP})_2(\text{THF})_4 \cdot \frac{1}{2} \text{Hexan}]$ erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Hexanmolekül ist stark fehlgeordnet und wurde daher mit dem SQUEEZE-Befehl des PLATON-Programmpaketes entfernt. In Abbildung 58 ist eines von zwei unabhängigen Molekülen der asymmetrischen Einheit dargestellt, Tabelle 41 und Tabelle 42 geben ausgewählte Bindungslängen und -winkel an.

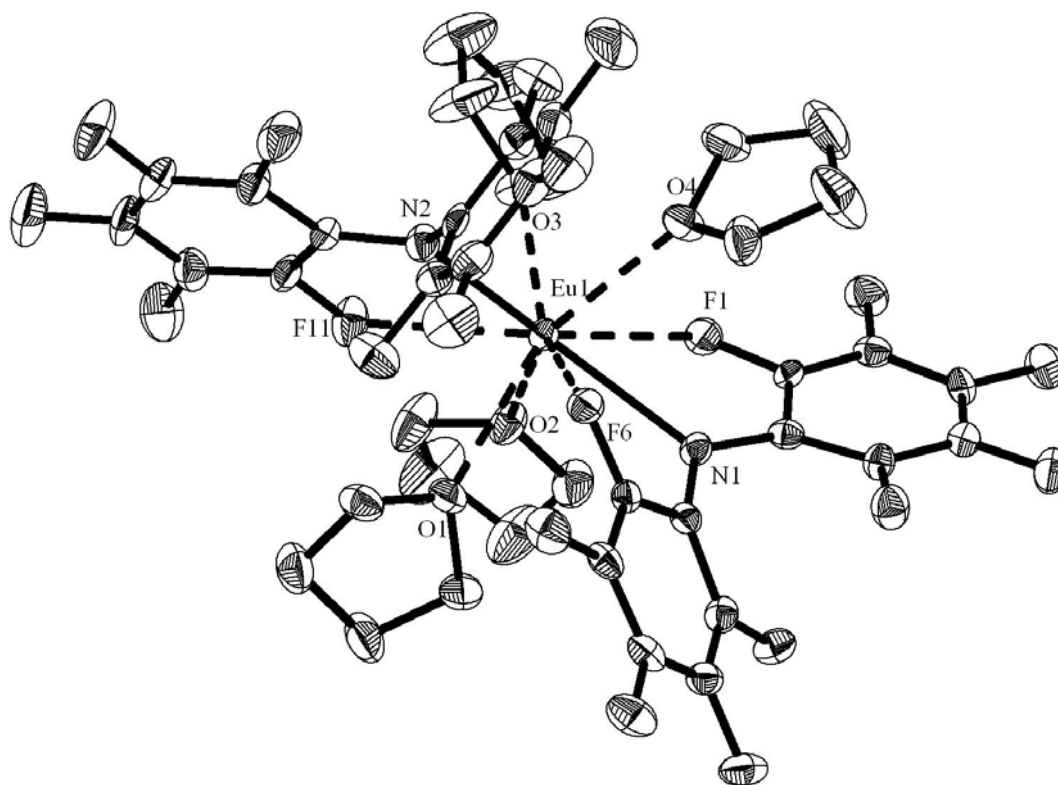


Abbildung 58: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der asymmetrischen Einheit von Verbindung **26** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die Wasserstoffatome der THF-Moleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet. Koordinative Bindungen sind durch unterbrochene Linien dargestellt.

N1-Eu1	2.642(5)	N3-Eu2	2.614(4)
N2-Eu1	2.653(4)	N4-Eu2	2.641(4)
O1-Eu1	2.653(3)	O5-Eu2	2.589(4)
O2-Eu1	2.655(3)	O6-Eu2	2.597(3)
O3-Eu1	2.584(4)	O7-Eu2	2.633(3)
O4-Eu1	2.618(3)	O8-Eu2	2.708(3)
F1-Eu1	2.837(3)	F21-Eu2	2.786(3)
F6-Eu1	2.789(3)	F26-Eu2	2.908(3)
F11-Eu1	2.716(3)	F31-Eu2	2.654(3)
C1-N1	1.380(6)	C41-N3	1.370(6)
C7-N1	1.381(6)	C47-N3	1.392(6)
C13-N2	1.356(6)	C53-N4	1.360(7)
C19-N2	1.413(6)	C59-N4	1.391(7)
C2-F1	1.358(6)	C42-F21	1.362(6)
C8-F6	1.355(5)	C48-F26	1.361(6)
C14-F11	1.360(6)	C54-F31	1.388(6)

Tabelle 41: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **26** in Å.

N1-Eu1-N2	132.9(1)	N3-Eu2-N4	130.4(1)
O1-Eu1-N1	81.8(1)	N3-Eu2-O5	132.2(1)
O2-Eu1-N1	90.1(1)	N3-Eu2-O6	76.2(1)
O3-Eu1-N1	130.7(1)	N3-Eu2-O7	79.4(1)
O4-Eu1-N1	73.6(1)	N3-Eu2-O8	90.8(1)
O1-Eu1-N2	85.9(1)	O5-Eu2-N4	88.2(1)
O2-Eu1-N2	130.1(1)	O6-Eu2-N4	88.4(1)
O3-Eu1-N2	86.3(1)	O7-Eu2-N4	88.4(1)
O4-Eu1-N2	87.8(1)	O8-Eu2-N4	132.0(1)
C1-N1-C7	120.0(5)	C41-N3-C47	120.6(5)
C13-N2-C19	117.9(4)	C53-N4-C59	117.9(4)

Tabelle 42: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung **26** in °.

Das Europiumatom wird von den beiden Amidostickstoffatomen der BPFPA-Liganden, den vier Sauerstoffatomen der koordinierenden THF-Moleküle und drei *ortho*-Fluoratomen der Pentafluorphenylreste koordiniert. Damit beträgt die Koordinationszahl neun. Die Stickstoff- und Sauerstoffatome bilden hierbei ein trigonales Prisma um das Europiumatom aus, wobei Boden- und Deckfläche jeweils von einem Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen definiert sind. Die drei Seitenflächen des Prismas sind von den Fluoratomen überkappt.

Die Europium-Stickstoffabstände sind mit Werten zwischen 2.61 Å und 2.65 Å länger als in vergleichbaren Europium(II)verbindungen: So werden in der Diphenylamidoverbindung [Eu(NPh₂)₂(THF)₄] Abstände von 2.55 Å,^[282] in der Carbazolyloverbindung [Eu(Carbazolyl)₂(THF)₄] Abstände von 2.55 Å und 2.57 Å^[277] und in der Silylamidoverbindung [Eu(*o*-(MeO)PhNSiMe₃)₂(THF)₂] Abstände von 2.50 Å gefunden,^[286]

wobei jedoch zu beachten ist, dass die Koordinationszahl der Europiumatome in diesen Verbindungen jeweils lediglich sechs im Gegensatz zu neun in Verbindung **26** beträgt.

Die Abstände zwischen dem Europiumatom und den Sauerstoffatomen der THF-Moleküle liegen zwischen 2.58 Å und 2.71 Å. Damit liegen sie im selben Bereich wie die Bindungslängen in der analogen Diphenylamidverbindung, wo Bindungslängen von 2.61 Å und 2.63 Å beobachtet werden.^[282]

Die Europium-Fluor-Kontakte besitzen Abstände zwischen 2.65 Å und 2.91 Å, wobei in beiden unabhängigen Molekülen der asymmetrischen Einheit jeweils ein recht kurzer (2.72 Å und 2.65 Å), ein mittlerer (jeweils 2.79 Å) und ein langer Abstand (2.84 Å bzw. 2.91 Å) beobachtet wird. Ebenso wie bei den Seltenerdmetallverbindungen aus Kapitel II findet man auch in Verbindung **26** eine leichte Bindungsaufweitung der C-F-Bindungen der koordinierenden Fluoratome.

Verbindung **26** stellt somit die erste Verbindung eines zweiwertigen Seltenerdmetalls mit fluorierten Amidoliganden dar. Im nächsten Kapitel wird auf ihre katalytische Aktivität in Polymerisationsreaktionen eingegangen.

2.3. Untersuchung der Bis(pentafluorphenyl)amidverbindungen der Erdalkalimetalle und des Europium in der Ring-öffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton

Wie in der Einleitung berichtet ist sowohl von Erdalkalimetallverbindungen als auch von Verbindungen der zweiwertigen Seltenerdmetalle bekannt, dass sie die Ring-öffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton katalysieren. Daher wurden auch die hier vorgestellten drei Verbindungen auf diese Eigenschaft hin untersucht. Dabei wurden zunächst die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei den Polymerisationsreaktionen mit den dreiwertigen Seltenerdmetallkomplexen gewählt: ein Katalysator:Monomer-Verhältnis von 1:400, THF als Lösungsmittel und Polymerisation bei Raumtemperatur. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 43 zusammengefasst.

Katalysator	Temp./ ° C	LM	Zeit/ min	Ausbeute/ %	M _w / g/mol	PD
[(BPFPA) ₂ Ca(THF) ₂]	25	THF	120	0	---	---
[(BPFPA) ₂ Ca(THF) ₂]	50	THF	120	82	109218	1.51
[(BPFPA) ₂ Ba(THF) ₄]	25	THF	120	0	---	---
[(BPFPA) ₂ Ba(THF) ₄]	50	THF	1080	27	9267	1.16
[(BPFPA) ₂ Eu(THF) ₄]	25	THF	120	81	74910	1.00

Tabelle 43: Ergebnisse der ROP von ϵ -Caprolacton. [Katalysator]/[ϵ -Caprolacton] = 1/400.

Wie aus Tabelle 43 hervorgeht sind die BPFPA-Verbindungen der schwereren Erdalkalimetalle bei Raumtemperatur in der Polymerisation von ϵ -Caprolacton inaktiv. Führt man die Reaktion jedoch bei erhöhter Temperatur durch, so findet man sowohl für Verbindung **24** als auch für Verbindung **25** Aktivität, wobei interessanterweise die Bariumverbindung trotz des großen Ionenradius deutlich inaktiver ist und nur wenig Polymer mit niedrigem Molekulargewicht aber relativ enger Molekulargewichtsverteilung liefert. Die Calciumverbindung lieferte bereits in relativ kurzer Zeit Polymer in akzeptabler Ausbeute aber relativ breiter Molekulargewichtsverteilung. Im Vergleich dazu konnten *Bochmann et al.* mit einer Calciumbisphenolatverbindung bei 60 °C und einem Katalysator:Monomer-Verhältnis von 1:200 nach 12 Stunden Polymer mit einem Molekulargewicht von 26000 und einer Polydispersität von 1.3 isolieren.^[261]

Die Europiumverbindung **26** erwies sich bereits bei Raumtemperatur als effektiver Katalysator für die Polymerisation. Das in 81% Ausbeute nach zwei Stunden Reaktionszeit erhaltene Polymer zeigte eine ausgesprochen enge Molekulargewichtsverteilung, die für eine lebende Polymerisation spricht. Im Vergleich dazu erreichten *Wang et al.* mit einer Bisindenyleuropiumverbindung bei 30 °C bei einem Katalysator:Monomer-Verhältnis von 1:500 ein Molekulargewicht von 57300 bei einer Polydispersität von 1.76.^[306]

Zusammenfassend kann man sagen, dass die bequem aus den Metallen darstellbaren BPFPA-Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle und des Europium allesamt in der Lage sind, ϵ -Caprolacton unter Ringöffnung zu polymerisieren, wobei vor allem die Europiumverbindung interessante katalytische Eigenschaften aufweist.

Neben den hier vorgestellten Verbindungen wäre es für weitergehende Untersuchungen interessant, ob sich Verbindungen des Typs $[(\text{BPFPA})_2\text{M}(\text{THF})_x]$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Sm}, \text{Yb}$) und $[(\text{BPFPA})\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{THF})_x]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) durch Aminolyse der entsprechenden Silylamidoverbindungen darstellen lassen. Darüber hinaus wären Verbindungen mit dem chiralen BINAf-Liganden denkbar, die dann beispielsweise in der Dilactidpolymerisation eingesetzt werden können. Ebenfalls stehen noch Tests der vorgestellten Verbindungen in der katalytischen Hydroaminierung aus.

Kapitel IV

Pentafluorphenylamide für elektrochemische Anwendungen

1. Einleitung

1.1. Allgemeine Vorbemerkungen zum Thema Energiespeicherung

1.1.1. Nachhaltigkeit

Neben der Entwicklung von Konzepten zur Schonung von Umwelt und Ressourcen, wie beispielsweise die Verwendung bioabbaubarer Polymere oder die Entwicklung atomökonomischer Prozesse (vgl. Kapitel II), stellt die Energiegewinnung und damit verbunden die Energiespeicherung eines der bedeutendsten Probleme dar, mit denen die Gesellschaft konfrontiert ist. Der Ersatz fossiler (Kohle, Erdgas, Erdöl) und nuklearer Energieträger durch erneuerbare wie Sonnenenergie, Wasser- und Windkraft ist daher zukünftig essentiell. Allerdings weisen diese Energieträger im Gegensatz zu den herkömmlichen den entscheidenden Nachteil auf, dass sie sich nicht speichern lassen und daher nicht jederzeit und an jedem Ort in der gewünschten Menge zur Verfügung stehen. Daher stellt neben der Entwicklung von Technologien zur Gewinnung erneuerbarer Energien auch die Entwicklung und Verbesserung der Möglichkeiten zur Energiespeicherung einen wichtigen Forschungsgegenstand dar.

1.1.2. Energiespeichermedien

Die fossilen Energieträger sind seit langem als Energieträger bewährt, da sie zum einen kostengünstig sind und zum anderen relativ einfach an beliebige Orte transportiert werden können, so dass eine hohe Mobilität gewährt ist. Seit Entdeckung und Nutzung der Elektrizität - und damit einhergehend der Erfindung der Batterien und Akkumulatoren als Energiespeichermedien - haben sich letztgenannte als äußerst wichtige Energiequellen etabliert. Zwischen der Entwicklung der ersten Batterien durch *Alessandro Volta* um 1800 und derjenigen der heute gebräuchlichen Akkumulatortypen liegen 200 Jahre intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeit.

Die ersten Batterien waren nicht wiederaufladbar. Relativ schnell wurde daher die Notwendigkeit der Entwicklung wiederaufladbarer Akkumulatoren erkannt. So kam es 1859 durch *Gaston Planté* zur Entwicklung des Bleiakkumulators, der bis heute in nur geringfügig modifizierter Form im Auto Verwendung findet. Eine weitere wichtige Akkumulatorform ist die Nickel-Cadmium-Zelle, die erstmals um 1900 eingesetzt wurde. Zusammen mit den in den 1980er Jahren entwickelten Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren finden sie vor allem als Kleinakkumulatoren Verwendung. Allerdings kommt es bei diesen Typen von

Akkumulatoren üblicherweise zu Memory-Effekten, so dass die Lebensdauern deutlich begrenzt sind. Ferner gibt es Bemühungen, das Schwermetall Cadmium wegen seiner Giftigkeit und der damit verbundenen Entsorgungsproblematik zu vermeiden. Darüber hinaus existiert eine Reihe von Batterieformen mit Zink als Aktivmaterial, welche allerdings auf Grund ihres hohen Preises und Problemen bei der Langzeitstabilität keine breite Verwendung finden. Alle bisher vorgestellten Akkumulatortypen eint die Verwendung von wässrigen Elektrolytlösungen. Damit einhergehend besteht ein Problem in der Stabilität, welche durch die elektrochemische Zersetzung des Wassers verursacht wird. So kann es selbst bei normalen Ladevorgängen zur Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff kommen, was zur Zerstörung des Akkumulators führen kann.

Neben der Natrium-Schwefel-Batterie, welche in Hochtemperaturanwendungen zum Einsatz kommt, stellen Lithium-Ionen-Akkumulatoren die wichtigste Klasse von Akkumulatoren mit nicht-wässrigen Elektrolyten dar. Auf diesen Akkumulatortyp wird im Folgenden näher eingegangen.^[319]

1.1.3. Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Die seit Mitte des 20. Jahrhunderts entwickelten Lithium-Akkumulatoren bieten einen wichtigen Vorteil bezüglich der Mobilität. Da Lithium, verglichen mit allen anderen als Aktivmaterialien verwendeten Metallen, die geringste Masse besitzt, sind damit betriebene Akkumulatoren entsprechend leichter und besitzen eine sehr hohe Energiedichte. Mit dieser kleinen Äquivalentmasse (Masse des ladungstragenden Ions / Ladung des Ions) und der hohen spezifischen Ladung eignet sich Lithium wie kein anderes Metall für die Verwendung in Akkumulatoren. Ein weiterer Vorteil ist das stark negative Elektrodenpotential von -3.05 V gemessen gegen die Standardwasserstoffelektrode.

Während die ersten Lithium-Ionen-Akkumulatoren elementares Lithium als Reduktionsmittel verwendeten, wird inzwischen Graphit eingesetzt, um das elementare Lithium zu interkalieren. Bei der Interkalation kommt es zu einer regelmäßigen Einbettung der Lithiumatome zwischen die Graphitschichten, wobei die Valenzelektronen an das Graphit-Leitungsband abgegeben werden. Als Gegenelektrode und Oxidationsmittel dienen in den meisten Fällen Lithiumoxometallate der Übergangsmetalle. Der schematische Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators ist in Abbildung 59 dargestellt.

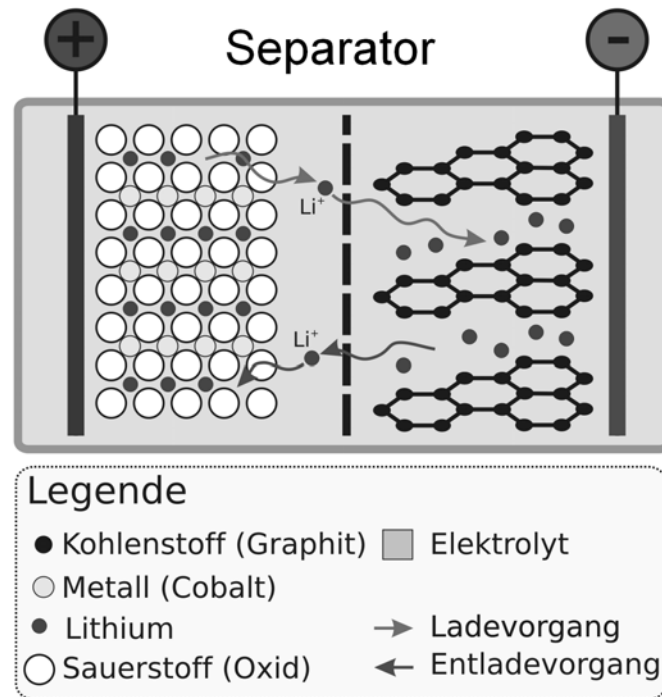
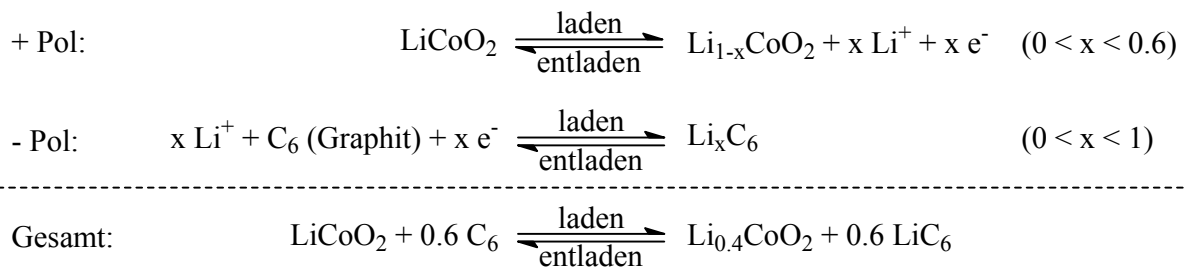


Abbildung 59: Schematische Darstellung eines Lithium-Ionen-Akkumulators.^[320]

Die heute gebräuchlichste Kombination der Aktivmaterialien ist diejenige aus LiCoO_2 - und Graphit-Elektroden. Die Reaktionsgleichungen für die Lade- und Entladereaktion dieses Typs ist nachfolgend in Schema 50 dargestellt.



Schema 50: Reaktionen in Lithium-Ionen-Akkumulatoren.

Im Vergleich zu den Elektroden, die in der frühen Entwicklungsphase eingesetzt wurden, bieten diese Interkalationsverbindungen den Vorteil, dass die Elektrodenstruktur im Verlauf der Lade-/Entladezyklen reproduzierbarer intakt bleibt, als bei der Abscheidung elementaren Lithiums auf den Elektroden. Daher ist das Kurzschlussrisiko stark eingeschränkt. Darüber hinaus muss bei der Herstellung der Akkumulatoren mit elementarem Lithium gearbeitet werden, und der Schmelzpunkt der Interkalationsverbindung liegt deutlich über dem von elementarem Lithium.^[321]

1.1.4. Probleme und Gefahren von Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Im Laufe der Entwicklung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren hat sich die Energiedichte - die gespeicherte Energie pro Volumen, eine der wichtigsten Kenngrößen für Akkumulatoren - deutlich erhöht. Dies ist in erster Linie auf neue Entwicklungen im Bereich der Elektroden, Separatoren sowie dünnere und enger verbaute Ummantelungen begründet. Allerdings traten in diesem Zusammenhang Sicherheitsprobleme auf, da die neueren Akkumulatoren sehr sensibel auf Beschädigungen reagieren. Elementares Lithium reagiert sehr heftig mit Wasser und Luft, weshalb als Elektrolyt wasserfreie, in organischen Solventien gelöste Lithiumsalze eingesetzt werden. Dabei finden hauptsächlich Alkylcarbonate Verwendung, die jedoch brennbar sind und damit ein erhebliches Gefahrenpotential darstellen.

Gewöhnliche Akkumulatoren sind bis ca. 60 °C stabil. Kommt es durch einen Defekt zu einer Erhöhung der Temperatur, können verschiedene problematische Reaktionen auftreten. Zum einen kann es bei Temperaturanstieg zur Reaktion des Elektrolyten mit der Li_xC_6 -Elektrode und - bei höheren Temperaturen - auch mit der Li_xCoO_2 -Elektrode kommen. Ferner kann es bei diesen Bedingungen auch zum Zerfall des Lithium-Übergangsmetalloxides unter Sauerstoffentwicklung kommen. Neben der Überhitzung stellt die Überladung der Akkumulatoren ein weiteres Problem dar. In diesem Fall können die an der Graphitelektrode ankommenden Li^+ -Ionen nicht schnell genug eingelagert werden, und es kommt zur Ausbildung von Dendriten aus elementarem Lithium, welche die thermische Stabilität verringern und das Separatorenmaterial beschädigen können.^[321]

Aus diesen Gründen sind die einzelnen Komponenten der Lithium-Ionen-Akkumulatoren weiterhin Gegenstand intensiver Forschung. Im Folgenden wird näher auf Entwicklungen auf dem Gebiet der Elektrolytforschung eingegangen, wobei die beiden Bestandteile - Lithiumsalz und Lösungsmittel - separat betrachtet werden.

1.2. Lithiumsalze in der Batterieforschung

1.2.1. Traditionelle Systeme

Für die Anwendung in Lithium-Ionen-Akkumulatoren wurden eine Reihe von Lithiumsalzen untersucht. Einen guten Überblick über die Entwicklung gibt ein Übersichtsartikel von Xu.^[322] Die wichtigsten Lithiumsalze sind im Folgenden kurz aufgeführt.

Ein für einen Lithium-Ionen-Akkumulator ideales Leitsalz sollte die folgenden Eigenschaften besitzen:

- Es sollte vollständig in nicht-wässrigen Lösungsmitteln löslich sein und dabei zu einem möglichst großen Teil dissoziiert vorliegen.
- Die solvatisierten Ionen sollten über eine möglichst hohe Beweglichkeit verfügen.
- Das Anion sollte gegenüber oxidativer Zersetzung an der Kathode stabil sein.
- Das Anion sollte inert gegenüber dem Lösungsmittel sowie Lithium bei Temperaturen zwischen 30 und 120 °C sein.
- Das Anion sollte ungiftig und thermisch stabil sein.
- Anion und Kation sollten sich inert gegenüber allen anderen Bauteilen (Separator, Elektrodenmaterialien, Batteriegehäuse) verhalten.

Ausgehend von diesem Anforderungskatalog wurde eine Reihe von Lithiumsalzen untersucht. Da Lithiumionen einen sehr kleinen Ionenradius besitzen, bilden sie mit kleinen Anionen wie Chlorid, Fluorid oder Oxid Salze mit sehr hoher Gitterenergie, welche nicht ausreichend in nicht-wässrigen Solventien löslich sind. Größere mono-atomare Anionen wie Bromid, Iodid und Sulfid neigen jedoch zur oxidativen Zersetzung an der Anode. Daher basieren die am besten untersuchten Systeme auf Lithiumsalzen, welche stabile komplexe Anionen beinhalten. Die wichtigsten Vertreter bzw. Klassen werden im Folgenden vorgestellt.

a) Lithiumperchlorat

Lithiumperchlorat wurde vor allem wegen seiner guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, seiner hohen Oxidationsstabilität und seiner hohen Ionenleitfähigkeit untersucht.^[323] Darüber hinaus besitzt Lithiumperchlorat den Vorteil, dass es - verglichen mit anderen Lithiumsalzen - relativ wenig hygroskopisch ist und damit stabil gegenüber Luftfeuchtigkeit. Der entscheidende Nachteil bei der Verwendung von Lithiumperchlorat als Leitsalz liegt in der oxidativen Reaktivität des Perchloratanions gegenüber organischen Lösungsmitteln bei hohen Temperaturen und hohen Strömen.^[324, 325] Aus diesem Grund findet Lithiumperchlorat keine Verwendung in kommerziellen Systemen.

b) Lithiumhexafluoroarsenat

Das Lithiumhexafluoroarsenat wurde ebenfalls als Leitsalz untersucht. Es zeigte sich, dass mit diesem Salz Akkumulatoren mit hohen Zykleneffizienzen hergestellt werden können.^[326] Allerdings kommt es während der ersten Lade-/Entladezyklen zu einer teilweisen Reduktion des Hexafluoroarsenatanions zu Arsentrifluorid. Dadurch entsteht aus einer relativ ungiftigen

Arsen(V)-Verbindung eine toxische Arsen(III)-Verbindung.^[327, 328, 329, 330] Dieser Prozess verhinderte eine kommerzielle Verwendung von Lithiumhexafluoroarsenat als Leitsalz.

c) Lithiumtetrafluoroborat

Verglichen mit den bisher besprochenen Salzen vereint das Lithiumtetrafluoroborat die Vorteile von Ungiftigkeit und Inertheit gegenüber den verwendeten Lösungsmitteln.^[331] Allerdings liegt der Nachteil dieses Salzes in seiner mäßigen Ionenleitfähigkeit. Zwar hat das BF_4^- -Anion die höchste Beweglichkeit aller üblicherweise verwendeten Anionen, aber der Dissoziationsgrad des Salzes ist deutlich kleiner als derjenige von LiAsF_6 oder LiPF_6 .^[332, 333]

d) Lithiumhexafluorophosphat

Von allen untersuchten Lithiumsalzen wird das Lithiumhexafluorophosphat am häufigsten eingesetzt und ist somit in den meisten kommerziell erhältlichen Akkumulatoren enthalten. Obwohl Lithiumhexafluorophosphat eine schlechtere Leitfähigkeit als LiAsF_6 ,^[332, 334] eine geringere Ionenbeweglichkeit als LiBF_4 ,^[333] eine geringere thermische Stabilität als die meisten anderen Salze,^[335] eine geringere Stabilität gegenüber anodischer Oxidation als LiAsF_6 ^[336] und eine stärkere Hygroskopie als LiClO_4 aufweist, kann keines der hier genannten Salze die Bedingungen eines idealen Leitsalzes in so hohem Maße erfüllen wie LiPF_6 . Ein signifikanter Nachteil der Verbindung liegt jedoch in ihrer Neigung, sich zu LiF und gasförmigem PF_5 zu zersetzen. Die dabei entstehende starke Lewis-Säure PF_5 ist in der Lage mit dem Lösungsmittel zu reagieren, was bei höheren Temperaturen verstärkt auftritt.^[337, 338] Daher werden dem Elektrolyten zur Hemmung der Zersetzung des Hexafluorophosphats Additive beigemengt.^[339] Ein weiteres Problem stellt die Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz dar, da bei der Hydrolyse eine Reihe stark korrosiver Produkte wie HF und POF_3 gebildet werden.

e) Lithiumtrifluormethansulfonat

Ebenfalls intensiv untersucht wurde die Nutzung von Lithiumtrifluormethansulfonat als Leitsalz. Diese Verbindung bietet die Vorteile hoher Oxidationsstabilität, thermischer Robustheit, Ungiftigkeit und Hydrolyseunempfindlichkeit.^[330] Der entscheidende Nachteil des Sulfonates liegt in seiner im Vergleich zu anderen Salzen geringen Ionenleitfähigkeit, welche vermutlich durch den geringen Dissoziationsgrad in Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante sowie die äußerst mäßige Ionenbeweglichkeit verursacht wird.^[330, 333, 340] Abgesehen von diesem Problem besitzt Lithiumtrifluormethylsulfonat die Eigenschaft, die Aluminiumelektroden zu korrodieren, so dass es für die kommerzielle Anwendung ungeeignet ist.^[341]

1.2.2. Neuere Entwicklungen

Da alle traditionellen Systeme in mindestens einem der geforderten Kriterien deutliche Nachteile aufweisen, ist die Entwicklung neuer Leitsalze weiterhin Gegenstand der aktuellen Forschung. Einige wichtige neuere Substanzen bzw. Substanzklassen werden im Folgenden kurz beschrieben.^[322]

f) Lithiumaryloxyborate

Seit Mitte der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts werden aromatische Lithiumborate als Leitsalze in Elektrolytmischungen untersucht. Der Fokus lag hierbei in erster Linie auf Borverbindungen mit chelatisierenden Oxoliganden, wie Catecholaten,^[342] Salicylaten^[343] oder Bisphenolaten.^[344] Diese Verbindungsklasse ist thermisch sehr robust. Während die Löslichkeit in nicht-wässrigen Medien stark vom Substitutionsmuster am Aromaten abhängig ist, wird die Stabilität gegenüber Oxidation durch die Zahl der elektronenziehenden Gruppen am Aromaten bestimmt.^[343] Je elektronenärmer der Aromat ist, desto höhere Zersetzungsspannungen werden erreicht. Als problematisch erweist sich bei diesen Verbindungen ihre starke Hydrolyseanfälligkeit.

g) Lithiumoxalatoborate

Neben aromatischen Lithiumboraten waren auch aliphatische Borate Gegenstand intensiver Forschung. Der bei weitem am besten untersuchte Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB).^[345] Verglichen mit den aromatischen Verbindungen zeigen die aliphatischen Borate ähnliche thermische Belastbarkeit aber höhere anodische Stabilität und Ionenleitfähigkeit.^[346] LiBOB zeigte in Batterietests Ergebnisse, welche diejenigen der klassischen Leitsalze übertrafen. Darüber hinaus liegen die Herstellungskosten in einem wirtschaftlichen Bereich und die bei der hydrolytischen Zersetzung entstehenden Stoffe sind besser umweltverträglich als im Falle des LiPF_6 . Probleme treten bei dieser Verbindung lediglich auf Grund ihrer mäßigen Löslichkeit in organischen Solventien und ihrer Hydrolyseempfindlichkeit auf.

h) Lithiumfluoroalkylphosphat

Wie in Abschnitt 1.2.1 erwähnt, stellen Zersetzungsreaktionen des PF_6^- -Anions ein Problem bei der Verwendung des entsprechenden Lithiumsalzes in Akkumulatoren dar. Dies führte bei der Firma MERCK zur Entwicklung des Tris(perfluorethyl)trifluorophosphat-Anions (FAP),^[347] welches deutlich hydrolysestabiler als das Hexafluorophosphatanion ist und zudem eine etwas höhere thermische Stabilität besitzt.^[348] Die Ionenbeweglichkeit ist allerdings

erwartungsgemäß geringer als beim LiPF_6 . Auf Grund dieser Eigenschaften könnte diese Verbindung in Konkurrenz zum bislang meistverwendeten Leitsalz LiPF_6 treten, falls eine Senkung der Produktionskosten möglich ist.

i) Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid

Im Jahre 1984 wurde von der Arbeitsgruppe um *DesMarteau* eine neue NH-Säure vorgestellt, die ein Imid-Gegenion (BTFSI) enthält, welches mit zwei Trifluormethansulfonyl-Gruppen (Tf-Gruppen) stabilisiert wird. Die stark elektronenziehende Wirkung der Tf-Gruppen sorgt in Verbindung mit der zwischen ihnen vorhandenen Konjugation für eine gute Delokalisation der negativen Ladung (Abbildung 60). Damit besitzt die Verbindung in nicht-wässriger Umgebung eine Säurestärke, die mit derjenigen von Schwefelsäure vergleichbar ist.^[349]

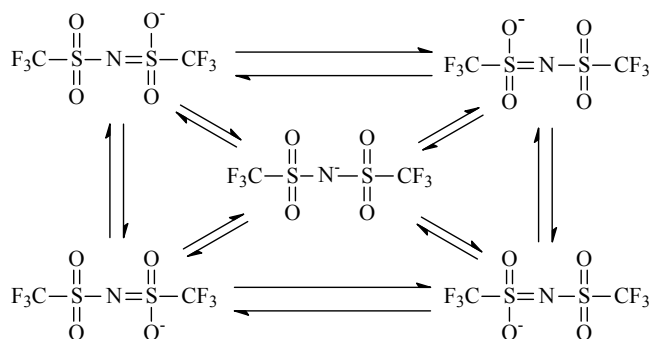


Abbildung 60: Stabilisierung des BTFSI-Anions

Das zur Säure korrespondierende Anion sollte daher ein relativ geringes Koordinationsbestreben gegenüber Lithiumionen zeigen. Erwartungsgemäß weist LiBTFSI in organischen Lösungsmitteln einen hohen Dissoziationsgrad auf. Das Lithiumsalz ist thermisch sehr robust und leitet den elektrischen Strom in Lösungen gut.^[350] Die Ionenleitfähigkeit ist um eine Größenordnung höher als diejenige von LiOTf , jedoch kleiner als diejenige von LiPF_6 . Dieses Salz bildet damit einen Kompromiss zwischen Dissoziationsgrad und Ionenbeweglichkeit.^[330, 333] Das Hauptproblem und gleichzeitig der Grund dafür, dass dieses Leitsalz noch nicht kommerziell eingesetzt wird, liegt in der korrosiven Wirkung gegenüber Aluminium, welches wegen seines geringen Gewichts und seiner Oxidationsunempfindlichkeit als Elektrodenmaterial schwierig zu ersetzen ist.

j) Lithiumtris(trifluormethansulfonyl)methanid

Von *Domney* wurde das zu dem unter i) erwähnten Imid analoge Carbanion dargestellt.^[351] Zwar besitzt es ähnliche Eigenschaften wie LiBTFSI , zeigt aber eine geringere Korrosivität

gegenüber Aluminium. Dennoch wird es vermutlich nicht zu einem kommerziellen Einsatz kommen.^[352]

1.3. Elektrolytlösungsmittel

1.3.1. Klassische Systeme

Die Lösungsmittel, welche in Elektrolyten von Lithium-Ionen-Akkumulatoren eingesetzt werden, müssen ebenfalls eine Reihe von Bedingungen erfüllen. Zum einen sollten sie eine möglichst große Menge des Leitsalzes lösen, zum anderen sollten die Lithiumionen im Lösungsmittel eine möglichst hohe Beweglichkeit aufweisen. Die charakteristische Größe ist hier die Überföhrungszahl der Lithiumionen. Begünstigt werden hohe Überföhrungszahlen vor allem durch eine niedrige Viskosität des verwendeten Solvens. Daneben spielt die Solvation der Lithiumionen durch das Lösungsmittel eine entscheidende Rolle.^[353]

Zum anderen ist die Stabilität des verwendeten Lösungsmittels unter den jeweiligen elektrochemischen Bedingungen des Akkumulators unerlässlich. Beispielsweise bedingen stark oxidierend wirkende positive Elektroden mit einem Potentialunterschied von mehr als 4 V gegenüber Li/Li^+ Elektrolytzusammensetzungen, welche außerhalb des Fensters der thermodynamischen Stabilität (*ca.* 3.5 V) arbeiten. Dies wird nur dadurch ermöglicht, dass die Stabilität des Elektrolyten kinetisch kontrolliert wird, so dass Spannungen von 5.5 V ermöglicht werden.^[354]

Eine Reihe flüssiger organischer Solventien finden in Lithium-Ionen-Akkumulatoren Anwendung, wobei organische Carbonate die mit Abstand wichtigste Klasse der Lösungsmittel darstellen. Dabei wird in praktisch allen kommerziell erhältlichen Akkumulatoren Ethylencarbonat eingesetzt, eventuell im Gemisch mit anderen Lösungsmitteln.

Wie bereits oben (Kapitel 1.1.4) erwähnt birgt der Einsatz dieser flüssigen organischen Lösungsmittel Gefahren, die im Falle einer Beschädigung des Akkumulators zum Tragen kommt. Aus diesem Grund werden seit einiger Zeit Versuche unternommen, diese Lösungsmittel zu ersetzen. Ein Ansatz, der auch kommerziell verfolgt wird, ist die Verwendung Lithium-leitender Polymere, vorzugsweise Polyethylenoxid (PEO). Leider ist die Leitfähigkeit von reinem PEO bei Raumtemperatur zu gering, so dass in kommerziellen Systemen Gele dieses Polymers verwendet werden. Dabei wird PEO mit Verflüssigern wie Propylencarbonat, γ -Butyrolacton oder Polyethylenglykolether vermischt. Die so erhaltenen

Gele sind schwerer entflammbar und ihre Leitfähigkeit liegt um zwei bis fünf Größenordnungen unterhalb derjeniger flüssiger Elektrolyte.^[355]

In jüngerer Zeit wurden erste Anstrengungen unternommen, ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte in Lithium-Ionen-Akkumulatoren einzusetzen. Ionische Flüssigkeiten könnten auf Grund ihrer geringen Flüchtigkeit und schweren Entflammbarkeit zur Lösung gegenwärtiger Sicherheitsprobleme beitragen. Hierauf wird im nächsten Abschnitt detaillierter eingegangen.

1.3.2. Lithium-Ionen-Akkumulatoren mit ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt

Die potentielle Verwendung ionischer Flüssigkeiten (*ionic liquids*, ILs) in Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen gerückt. Dies wird durch die gestiegene Anzahl der Treffer im *SciFinder* belegt.^[356]



Abbildung 61: Gemeinsame Treffer im *SciFinder* bei der Suche nach den Begriffen "*ionic liquids*" und "*lithium battery*".^[356]

Die ersten nennenswerten Publikationen auf diesem Gebiet stammen aus dem Jahre 2003: Es wurden von *Sekaebe et al.* Piperidinium-basierte ILs mit BTFSI-Anionen^[357] und von *Nakagawa et al.* ILs auf Basis von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kationen (EMIM) und Tetrafluoroboratanionen vorgestellt.^[358] Seitdem wurden zahlreiche ILs als Elektrolyte untersucht, wobei sie in den Elektrolytmischungen rein, als Lösung in einem organischen Lösungsmittel oder in Verbindung mit Polymeren eingesetzt wurden.

In neuerer Zeit richtet sich die Aufmerksamkeit praktisch ausschließlich auf Vertreter, welche das BTFSI-Anion enthalten, da dieses Anion eine Reihe von Vorteilen verspricht. Zum einen besitzen die entsprechenden ionischen Flüssigkeiten relativ niedrige Schmelzpunkte und in manchen Fällen auch die für hohe Ladungsträgerbeweglichkeit erforderlichen Viskositäten. Zum anderen bewirken die fluorierten Reste eine große Hydrophobie, wodurch die ILs mit geringem Aufwand nahezu wasserfrei herstellbar sind. Aus elektrochemischer Sicht ist anzumerken, dass bei gleichem Kation das elektrochemische Fenster BTFSI-enthaltender Verbindungen größer ist als dasjenige der BF_4^- - und PF_6^- -basierten.^[359] Lediglich einige neuere Berichte beschäftigen sich mit den Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten auf Basis von Anionen wie Bisfluorsulfonylimid (BFSI),^[360] Bisperfluorethansulfonylimid (BPFSI)^[361] und 2,2,2-Trifluor-*N*-trifluormethylsulfonyl-acetamid.^[362] Gemeinsam ist allen diesen Anionen ihre durch die Fluorierung bedingte Hydrophobie, durch die Wasser von den stark hygroskopischen Li^+ -Ionen ferngehalten werden soll.

Die Zahl der untersuchten Anionen ist relativ stark beschränkt, während eine Vielzahl von Kationen näher betrachtet wurde. Am weitesten verbreitet sind Systeme mit quartären Ammoniumkationen. Diese können sowohl zyklisch, also von Pyrrolidin oder Piperidin abgeleitet, als auch azyklisch sein und gegebenenfalls durch Reste in den Alkylketten modifiziert sein.^[359, 360, 362, 363] Darüber hinaus sind zahlreiche Untersuchungen zum Verhalten Imidazolium-basierter ILs in Lithium-Ionen-Akkumulatorsystemen bekannt.^[359, 360, 361, 362, 364, 365, 366] *Seki et al.* machten bei der Untersuchung zweier 1-Methyl-3-alkyl-imidazolium-basierter ILs, von denen eine in 2-Position ein Proton trug und die andere eine Methylgruppe, eine interessante Entdeckung. Es konnte gezeigt werden, dass die 2-H-substituierte IL die höhere Ionenleitfähigkeit zeigte, während die 2-Methyl-substituierte IL im untersuchten System zwar eine vergleichsweise geringere Leitfähigkeit, aber eine bessere Zyklenbeständigkeit aufwies.^[364] Kürzlich wurde auch über erste Experimente mit Phosphonium-basierten ILs berichtet.^[363]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ILs einen guten Ersatz für die bisher bekannten Elektrolytlösungsmittel darstellen. Jedoch wurde das ideale System für eine Kommerzialisierung noch nicht gefunden, und Verbesserungsmöglichkeiten in den Bereichen der Leitfähigkeit, Langzeitstabilität und Korrosionsbeständigkeit sind weiterhin erforderlich. Wegen der interessanten Eigenschaften von ILs wird im Folgenden noch ausführlich auf diese Stoffklasse eingegangen.

1.4. Ionische Flüssigkeiten

1.4.1. Historische Entwicklung von ionischen Flüssigkeiten

Der Startpunkt der Forschung über ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, ILs) wurde im Jahre 1914 durch *Walden* gesetzt, der in einer Forschungsarbeit über Alkylammoniumsalze mit für Salze sehr niedrigen Schmelzpunkten von unter 100 °C berichtete.^[367] Diese Beobachtungen stießen jedoch nicht auf weiteres auf Interesse, so dass über 30 Jahre bis zur nächsten wichtigen Entwicklung auf diesem Gebiet vergingen. Im Jahre 1948 veröffentlichten *Hurley* und *Wier* Ergebnisse bezüglich Untersuchungen von Mischungen aus Alkylpyridiniumhalogeniden und AlCl_3 , in welchen sie über die niedrigen Schmelzpunkte dieser Gemische und deren hohe Leitfähigkeit berichteten.^[368] Aufbauend auf diesen Arbeiten führten *Hussey* und *Wilkes* Untersuchungen mit 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen und AlCl_3 durch, wobei sie eine Reihe von ionischen Flüssigkeiten auf Chloroaluminatbasis darstellten.^[369] Der große Nachteil dieser ionischen Flüssigkeiten lag in ihrer Reaktivität gegenüber Wasser. Als Durchbruch im Rahmen der Forschung an ionischen Flüssigkeiten muss die Darstellung der ersten hydrolysestabilen ionischen Flüssigkeiten durch *Zaworotko* im Jahr 1992 gesehen werden. Er kombinierte erstmals Dialkylimidazoliumkationen mit hydrolysestabilen Anionen wie PF_6^- , BF_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} und H_3CCOO^- und gelangte so zu einer Serie von ILs, die bei Umgebungsatmosphäre stabil gegenüber Hydrolyse sind.^[370] Seit dieser Zeit hat das Forschungsinteresse an ionischen Flüssigkeiten rasant zugenommen, was beim Blick auf die Anzahl der Treffer im *SciFinder* ersichtlich wird (Abbildung 62).

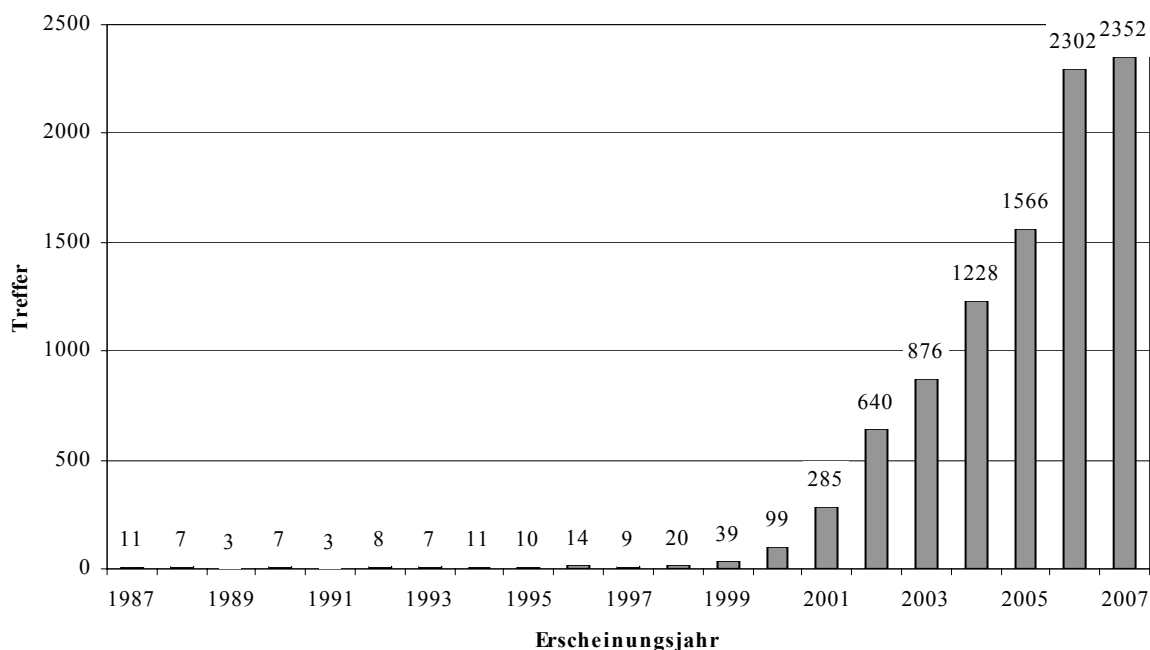


Abbildung 62: Treffer im *SciFinder* bei der Suche nach dem Begriff "ionic liquids".^[356]

Die Entwicklung neuer ionischer Flüssigkeiten beschränkt sich größtenteils auf Modifikationen des Kations, welches durch Einführung funktioneller Gruppen dem Verwendungszweck angepasst werden kann. Einen guten Überblick über die Variationsmöglichkeiten gibt das Buch von *Wasserscheid* und *Welton*.^[371]

Bezüglich der Anionen finden sich relativ wenige neuere Entwicklungen. Die meisten aktuellen Publikationen befassen sich noch immer mit "klassischen" Anionen wie den Halogeniden, PF_6^- , BF_4^- und $(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{N}^-$. Eine kurze Übersicht über verschiedene anwendungsspezifische ILs gibt ein Artikel von *Dyson*.^[372] Speziell auf dem Gebiet der hydrophoben ILs, wie sie für Anwendungen im Bereich der Akkumulatortechnik attraktiv wären, gab es einige vereinzelte Arbeiten zur Einführung neuer Anionen. So wurden von der Firma MERCK in einem Patent ILs mit $(\text{F}_3\text{C})_2\text{N}^-$ -Anionen erwähnt.^[373] Die Arbeitsgruppe um *Matsumoto* berichtete von einer Reihe ionischer Flüssigkeiten auf Basis von Perfluoralkyltrifluoroborat.^[374, 375] Darüber hinaus wurden ILs mit dem bereits oben erwähnten FAP-Anion dargestellt.^[376]

Die Vielzahl der Publikationen ist auf die außergewöhnlichen Eigenschaften von ILs zurückzuführen, die in Abschnitt 1.4.3. näher erläutert werden, und führten zu einer begrenzenden Definition für ILs, welche heute allgemein akzeptiert ist. Danach sind ionische

Flüssigkeiten Verbindungen, welche aus Ionen aufgebaut sind und einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C besitzen. Die Grenze von 100 °C ist dabei willkürlich gewählt.

1.4.2. Synthese und Reinigung ionischer Flüssigkeiten

Üblicherweise gliedert sich die Synthese von ILs in zwei Schritte: Im ersten Schritt wird in den meisten Fällen das Kation gebildet, welches in einem zweiten Schritt in die entsprechende IL überführt wird. Die geläufigsten Kationen für ILs sind in Abbildung 63 dargestellt.

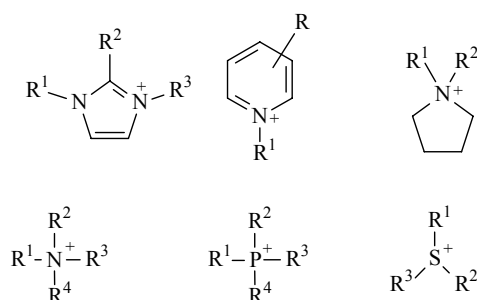
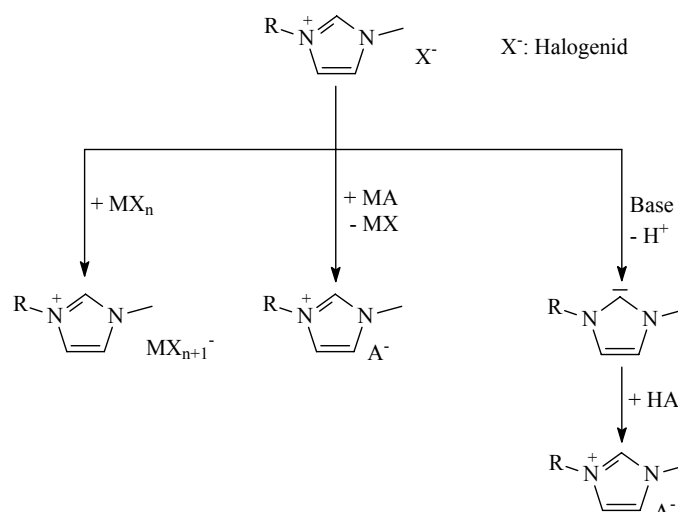


Abbildung 63: Gängige Kationen für ILs.

Die Bildung der Kationen erfolgt normalerweise durch Umsetzung des entsprechenden Amins, Phosphans oder Thioethers mit Alkylhalogeniden. Abhängig vom Substitutionsmuster der Verbindung kann bereits in diesem Schritt eine IL entstehen.^[371] Alternativ zur Alkylierung mit Alkylhalogeniden wurde über Alkylierungen mit Alkyltriflaten, Methyltrifluoracetat^[378] und Alkyltosylaten^[377] berichtet, die direkt zu ILs führen.

Um diese Kationen in die gewünschten ionischen Flüssigkeiten zu überführen, existieren eine Reihe verschiedener Möglichkeiten. Diese sind Schema 51 aufgeführt und werden nachfolgend kurz erläutert. Aus Übersichtlichkeitsgründen wird dabei nur auf 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Kationen eingegangen, da diese die heutzutage am häufigsten verwendeten kationischen Komponenten darstellen.



Schema 51: Synthesewege für ILs.

Die erste Möglichkeit besteht in der Umsetzung des Halogenids mit einer Lewis-Säure. Diese bindet das freie Halogenidion und bildet so das gewünschte Anion. Dieser Syntheseweg wurde vor allem für Tetrachloroaluminat-ILs eingesetzt.^[369]

Der zweite Weg ist der bei weitem am häufigsten gewählte Zugang zu ILs. Bei dieser Methode werden die gewünschten ILs durch Salzmetathese der Imidazoliumhalogenide mit Alkalimetallsalzen des jeweiligen Kations erhalten. Alternativ zu den Alkalimetallsalzen wurden zu Beginn der Forschungsarbeiten über ILs auch Silbersalze eingesetzt, was jedoch aus Kostengründen unvorteilhaft ist.^[370] An Stelle von Metallsalzen kommen auch direkt die korrespondierenden Säuren der Anionen zum Einsatz. Bei dieser Methode sind jedoch intensive Waschschriffe nötig, da sowohl die Metallsalze als auch die freien Säuren sich zu einem beträchtlichen Teil in den entsprechenden ILs lösen und dann bei den weiteren Anwendungen stören können. Darüber hinaus kann es in Abhängigkeit von den verwendeten Systemen zur Ausbildung verschiedener Ionengleichgewichte kommen.^[378, 379] Ein interessanter Aspekt dieser Route wurde vor kurzem von *Liu et al.* vorgestellt. Ihnen gelang die solvensfreie Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazolium-ILs mit PF_6^- - und BF_4^- -Anionen durch direkte Umsetzung von 1-Methylimidazol mit Alkylhalogeniden und Alkalimetallsalzen der gewünschten Anionen bei moderaten Temperaturen in sehr guten Ausbeuten.^[380]

Eine dritter interessanter Zugang zu Imidazolium-ILs wurde von *Seddon et al.* berichtet: Die Imidazoliumhalogenide werden mittels einer Base deprotoniert und die dabei entstehenden *N*-heterozyklischen Carbene durch Destillation isoliert. Durch Reprotonierung mit den Säuren der gewünschten Anionen, werden direkt die ILs erhalten. Der Vorteil dieser

Methode besteht darin, dass eine Kontamination der ILs mit Halogenidionen ausgeschlossen werden kann und die Protonierungsreaktion quantitativ verläuft.^[381]

Die Synthese der ILs stellt aus mehreren Gründen eine Herausforderung dar. Auf Grund ihrer ionischen Natur und der damit verbundenen schweren Verdampfbarkeit ist eine Destillation zu Reinigungszwecken nur schwer möglich. Darüber hinaus neigen alle, das heißt auch hydrophobe, ILs zur Wasseraufnahme, weshalb sie unter wasserfreien Bedingungen gehandhabt und gelagert werden sollten. Daher sollte im Rahmen der Synthese der ILs möglichst unter Inertbedingungen gearbeitet werden und die Edukte in möglichst hoher Reinheit eingesetzt werden. Trotz sauberer Arbeitsweise sind ILs zum Teil nach der Synthese intensiv gefärbt. Diese Verunreinigungen liegen unterhalb der Nachweisgrenze der üblichen Analytikmethoden, weshalb nichts über deren Natur bekannt ist. *Welton et al.* veröffentlichten jedoch vor kurzem eine Methode zur Entfernung derartiger Verunreinigungen durch Filtration über Aktivkohle und Aluminiumoxid.^[382]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Reihe von Synthesemethoden für ILs zur Verfügung steht, die Darstellung von ILs jedoch weiterhin eine anspruchsvolle Herausforderung bleibt.

1.4.3. Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten

Wie bei allen chemischen Verbindungen bestimmt auch bei ILs die Struktur der Substanz deren Eigenschaften. So hängen bei ILs die physikochemischen Eigenschaften sehr stark von der Natur des Kations und des Anions ab. Da sich Anionen und Kationen über einen weiten Bereich variieren lassen, kann man durch geeignete Auswahl Verbindungen mit den für die gewünschte Anwendung passenden physikalischen Eigenschaften maßschneidern. Dazu ist es notwendig, vorher die Charakteristik der Anionen und Kationen einzugrenzen. Zu den wichtigsten Eigenschaften von ILs gehören Schmelz-, Zersetzungs- und Glaspunkte, Viskosität, Dichte, Polarität, elektrochemisches Potentialfenster, Lösungsvermögen, vor allem von Wasser, und Löslichkeit von bzw. in anderen Substanzen.^[371] Die in der vorliegenden Arbeit näher untersuchten Eigenschaften werden im Folgenden erläutert.

a) Bestimmung des Liquidusbereichs

Entsprechend der Namensgebung ist im Falle ionischer Flüssigkeiten vor allem der flüssige Aggregatzustand von Interesse. Die obere thermische Grenze dieses Aggregatzustandes wird bei ILs durch die Zersetzungstemperatur bestimmt, da die Verbindungen nicht bei Atmosphärendruck in den gasförmigen Zustand übergehen, sondern sich unter Bindungsbruch zersetzen. Kürzlich wurde erstmals über die Möglichkeit berichtet, ILs unter vermindertem

Druck zu destillieren.^[383] Der Vergleich der Zersetzungspunkte verschiedener ILs führt zu dem Resultat, dass die Zersetzungstemperatur einer IL umso höher ist, je schlechter ihr Anion in der Lage ist, eine stabile Alkylverbindung zu bilden. Umgekehrt bedeutet diese Beobachtung, dass die IL umso stabiler ist, je weniger nucleophil das Anion ist. Die Untersuchung der Zersetzungstemperaturen von 1-Alkyl-3-methylimidazolium-ILs mit verschiedenen Gegenionen hat zum Ergebnis, dass die Zersetzungstemperaturen der ILs mit Chloridanion zwischen 230 °C und 290 °C betragen, während sie im Falle der ILs mit dem weniger nucleophilen BTFSI-Anion im Bereich zwischen 400 °C und 460 °C liegen.^[378, 384, 385, 386, 387]

Die untere Grenze des Liquidusbereiches ist durch den Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt gegeben. Die meisten ionischen Flüssigkeiten bilden nämlich beim Abkühlen keinen kristallinen Feststoff, sondern erstarren glasartig. Daher ist bei Abkühlprozessen die Phasengrenze nicht scharf definiert und die ILs erstarren wegen der langsamen Kristallisationskinetik erst bei niedrigeren Temperaturen.^[388] Daher werden Schmelzpunkte oder - falls vorhanden - Glaspunkte mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC) während der Aufheizphase bestimmt. Dabei kann es zu exothermen Kristallisationsprozessen kommen, welche dann direkt in Schmelzprozesse übergehen. Darüber hinaus kann es zu verschiedenen fest-fest-Phasenübergängen kommen, die ihre Ursachen entweder im Kristall-Kristall-Polymorphismus^[389] oder in der Ausbildung plastischer Kristallphasen haben.^[390]

Die Lage der Schmelzpunkte von ILs hängt sowohl von der Natur des Kations als auch von derjenigen des Anions ab. Im Falle der kationischen Spezies lassen sich die Schmelzpunkte sowohl durch die Art und somit Größe des Kations als auch durch dessen Symmetrie, meist festgelegt durch das Substitutionsmuster, beeinflussen. Für Tetraalkylammonium-ILs lässt sich zeigen, dass bei gleichem Anion mit steigender Alkylkettenlänge der Schmelzpunkt sinkt, wobei im Falle sehr langer Alkylketten die Viskosität deutlich ansteigt.^[371] Durch unterschiedlich lange Alkylketten wird der Schmelzpunkt ebenfalls drastisch erniedrigt.^[391]

Für Anionen ist Ähnliches zu beobachten: Für große Anionen nimmt die Schmelztemperatur niedrigere Werte an, da die Coulombkräfte zwischen Kation und Anion abnehmen. Jedoch spielen auch andere Effekte, wie beispielsweise π - π -Stapelungseffekte, und die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle. Darüber hinaus ist es von entscheidender Bedeutung, ob und wie stark das Anion in der Lage ist, die negative Ladung zu delokalisieren. So werden im Falle des EMIM-Kations beispielsweise für

Trifluormethansulfonat-, Trifluoracetat-, BTFSI- oder Dicyanimid-Anionen die niedrigsten Schmelzpunkte beobachtet.^[378, 392]

b) Polarität

Für chemische Reaktionen kann die Polarität des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle spielen.^[393] Da ILs auch als Reaktionsmedien für chemische Reaktionen verwendet werden, besteht großes Interesse an der Bestimmung der Polarität. Die Dielektrizitätskonstante ϵ kann für ILs auf Grund ihrer hohen Leitfähigkeit nicht direkt wie bei molekularen Lösungsmitteln bestimmt werden. Es existieren aber verschiedene Methoden zur Einordnung der Polarität von ILs. Neben der dielektrischen Spektroskopie mit Mikrowellen^[394] und chromatographischen Messungen^[395] ist die Bestimmung der Polarität mit Hilfe solvatochromer Farbstoffe üblich. Diese Farbstoffe zeigen eine Veränderung in der Lage einer Absorptionsbande im sichtbaren Bereich (meist ein $\pi^* \rightarrow \pi$ Übergang) in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Der erste für diesen Zweck verwendete Farbstoff war Nilrot (Abbildung 64 A).^[396]

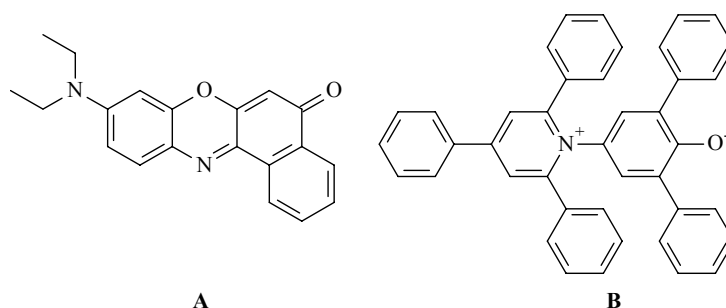


Abbildung 64: Nilrot (A) und Reichardts Farbstoff (B).

Dieser Farbstoff zeigt jedoch nur relativ geringe Verschiebung der Absorptionsbande bei einer Variation der Polarität, so dass eine genaue Polaritätsbestimmung erschwert wird.

Der am häufigsten verwendete Farbstoff wurde von Reichardt entwickelt und ist auch unter seinem Namen bekannt (Abbildung 64 B). Er zeigt beim Übergang von unpolaren zu polaren Solventien eine große Verschiebung der Absorptionsbande ($\Delta\lambda = 375$ nm zwischen Diethylether und Wasser).^[397] Mit Hilfe dieses Farbstoffs können Effekte, die aus der Dipolarität, aus Wasserstoffbrückenbindungen und der Lewisacidität resultieren, registriert werden.^[398] Die aus den Messungen resultierenden E_T^N -Werte, die ein Maß für die Polarität eines Lösungsmittels darstellen, sind für zahlreiche ILs bestimmt worden und in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[399] Der Farbstoff zeigt bei ILs eine starke Abhängigkeit vom Kation, wobei ILs, deren Kationen eine größere Fähigkeit zur Ausbildung von H-

Brücken besitzen, höhere E_T^N -Werte aufweisen. Als Begrenzung der E_T^N -Skala dienen Tetramethylsilan ($E_T^N = 0$) und Wasser ($E_T^N = 1$).

Um eine detailliertere Betrachtung der im Solvens vorliegenden Verhältnisse zu ermöglichen, wurde von *Kamlet* und *Taft* eine Gleichung entwickelt, mit deren Hilfe sich die einzelnen Beiträge zur Gesamtpolarität, nämlich die Wasserstoffbrücken-Donorfähigkeit (α), die Wasserstoffbrücken-Akzeptorfähigkeit (β) und die Dipolarität/Polarisierbarkeit (π^*) separat behandeln lassen.^[400] Die *Kamlet-Taft*-LSER (*linear solvation energy relationship*) verbindet die Parameter α , β und π^* mit der Lage der Absorptionsbande eines entsprechenden Farbstoffs gemäß folgender Gleichung:

$$\nu_{\max}(\text{Probe}) = \nu_{\max,0} + a\alpha + b\beta + s\pi^*.$$

Die Faktoren a , b , und s sind unabhängig vom Solvens. Die π^* -Skala reicht von $\pi^* = 0$ für Cyclohexan bis $\pi^* = 1$ für Dimethylsulfoxid, die α -Skala von $\alpha = 0$ für Cyclohexan bis $\alpha = 1.96$ für Hexafluor-2-propanol und die β -Skala von $\beta = 0$ für Cyclohexan bis $\beta = 1$ für Hexamethylphosphorsäuretriamid.^[399]

Durch Korrelationsanalyse gelang es *Marcus* eine Verbindung zwischen der E_T^N -Skala und der *Kamlet-Taft*-LSER herzustellen. Es gilt dabei die Beziehung

$$E_T^N = 0.01 + 0.36 \pi^* + 0.47 \alpha.^{[401]}$$

Die Parameter lassen sich mittels einer Reihe verschiedener Sätze von Farbstoffen bestimmen. Am gebräuchlichsten sind hierfür Nitroverbindungen (Abbildung 65), in Verbindung mit dem *Reichardtschen* Betainfarbstoff. Für die Bestimmung eines Parameters sind jedoch stets mindestens zwei Farbstoffmessungen notwendig. Eine Reihe von α , β und π^* -Werten für gängige ILs sind in einem Artikel von *Welton et al.* zusammengefasst.^[402]



Abbildung 65: Nitroverbindungen zur Bestimmung der *Kamlet-Taft*-Parameter: 4-Nitroanilin (**A**) und *N,N*-Diethyl-4-Nitroanilin (**B**).

Vor kurzem berichtete *Spange* über zwei neue Farbstoffe, welche die direkte und unabhängige Bestimmung der Parameter β und π^* ermöglichen. Die Strukturformeln der Farbstoffe sind in Abbildung 66 dargestellt.^[403]

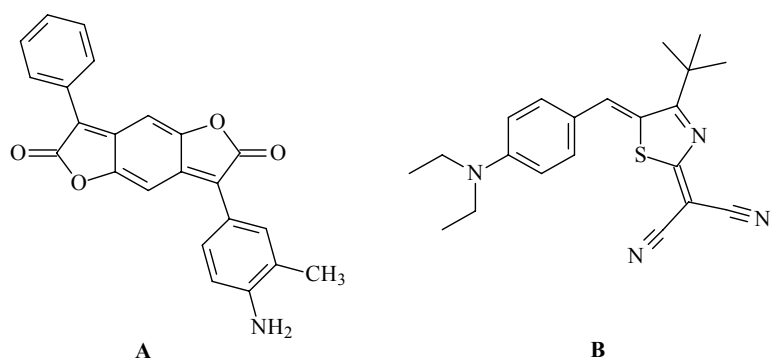


Abbildung 66: Spanges solvatochrome Farbstoffe für die unabhängige Bestimmung von β (A) und π^* (B).

Es zeigte sich, dass die Polarität der untersuchten ILs über einen weiten Bereich variiert werden kann. So reichen die E_T^N -Werte von 1.006 für $[\text{Pr}_2\text{NH}_2][\text{SCN}]$ bis 0.420 für $[\text{Hex}_4\text{N}][\text{PhCO}_2]$ und sind damit ungefähr mit den Werten von Wasser (1.000) und Acetonitril (0.460) vergleichbar. Die Werte von auf substituierten Imidazolium-Kationen basierenden ILs liegen im Bereich von 0.5 bis 0.7, was ungefähr dem Wert von Alkoholen, z.B. Ethanol (0.654), entspricht. Es ist bei allen Diskussionen jedoch darauf zu achten, dass im Gegensatz zu molekularen Lösungsmitteln ILs im Rahmen der Farbstoffmessungen die Summe der Polaritätseigenschaften von Kation und Anion zeigen, welche sich ergänzen oder eventuell teilweise aufheben können.

c) Wasseraufnahme

Auf Grund ihrer ionischen und damit zwangsläufig polaren Natur zeigen alle ILs die Tendenz Wasser aufzunehmen. So sind Imidazoliumchloride insbesondere auf Grund der Fähigkeit des nackten Chloridions zur Wasserstoffbrückenbildung stark hygroskopisch und sollten daher ausschließlich unter inerten Bedingungen aufbewahrt werden. Die Wasseraufnahme stellt bei BF_4^- - und PF_6^- -Anionen enthaltenden ILs bei höheren Temperaturen ein Problem dar, da diese sich dann unter HF-Abspaltung zersetzen. Darüber hinaus verändern geringe Mengen an Wasser die physikochemischen Eigenschaften deutlich.^[404] Wassergehalte werden üblicherweise mittels Karl-Fischer-Titration ermittelt. Beim Vergleich von Literaturdaten der Sättigungskonzentrationen von Wasser in hydrophoben ILs findet man, dass die stark hydrophobe IL $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ bei 25 °C maximal zwischen 1.4 und 1.9 Gewichtsprozent Wasser aufnimmt, was einem beträchtlichen molaren Anteil entspricht.^[378, 405] Der zum Teil sehr hohe Wassergehalt von ILs nimmt besonders dann einen erheblichen Einfluss auf Reaktionen, wenn ILs als Solvens eingesetzt werden sollen. Mit Sicherheit ist die maximale Wasseraufnahme ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Eignung einer IL für eine spezielle Anwendung.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Neue Lithiumpentafluorphenylamide und -imide

2.1.1. Lithiumbis(pentafluorphenyl)amid

Im eigenen Arbeitskreis wurden bereits erste Untersuchungen an Lithiumbis(pentafluorphenyl)amiden durchgeführt. In seiner Dissertation beschrieb A. *Khvorost* die Umsetzung von Bis(pentafluorphenyl)amin (BPFPA-H) mit *n*Butyllithium in Pentan bei Raumtemperatur.^[23] Dabei wird ein farbloses Pulver erhalten, welches in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln unlöslich ist. Das Pulver ist jedoch in koordinierenden Lösungsmitteln löslich und Umkristallisieren aus Diethylether oder THF liefert zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Etherate. Die beiden Strukturen sind in Abbildung 67 gezeigt.^[33]

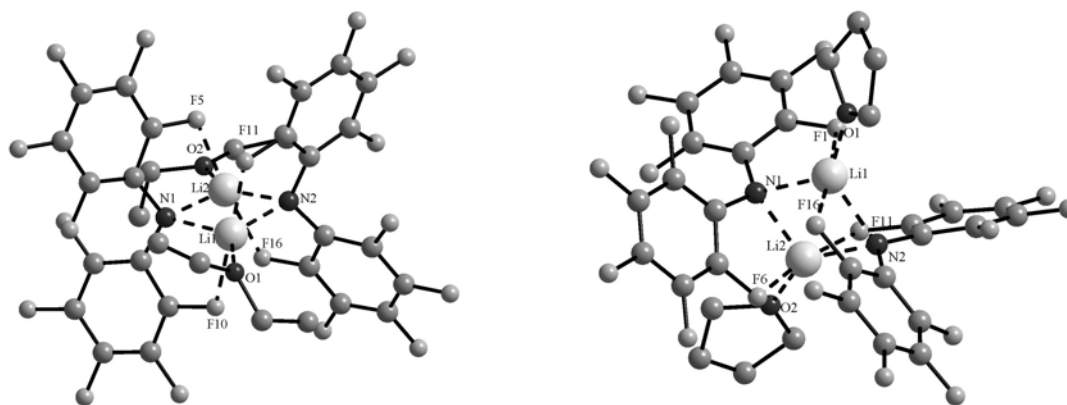
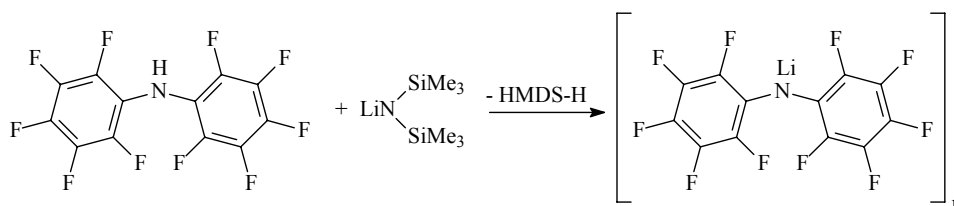


Abbildung 67: Strukturen von $[\text{Li}(\text{BPFPA})(\text{OEt}_2)]_2$ und $[\text{Li}(\text{BPFPA})(\text{THF})]_2$.

Für eine elektrochemische Verwendung ist vor allem die solvensfreie Form von Interesse. Alternativ zum oben skizzierten Syntheseweg wurde nun eine neue Syntheseroute entwickelt. Dazu wurde BPFPA in Toluol mit etherfreiem Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (LiHMDS) gemäß Schema 52 umgesetzt.



Schema 52: Darstellung von $[\text{Li}(\text{BPFPA})]$ 27.

Der Vorteil liegt hierbei in der im Vergleich zu Butyllithium geringeren Nucleophilie der Base, da das Butylanion eventuell den aromatischen Ring nucleophil angreifen kann. Beide Edukte sind gut in Toluol löslich wohingegen das Produkt $[\text{Li}(\text{BPFPA})]_n$ **27** in Toluol nur teilweise löslich ist. Die schlechtere Ausbeute verglichen mit der vorher berichteten Synthese ist auf die signifikante Löslichkeit von Verbindung **27** in Toluol zurückzuführen.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum, welches in d^6 -DMSO aufgenommen wurde, sind die für eine freie Rotation der C_6F_5 -Ringe zu erwartenden drei Signalgruppen für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Fluoratome zu beobachten. Diese sind bei -160.63 ppm für die *ortho*-, -170.10 ppm für die *meta*- und -185.73 ppm für die *para*-Fluoratome zu finden. Um die Stabilität von **27** gegenüber hydrolytischer Zersetzung zu untersuchen, wurden dem Inhalt des NMR-Rohres anschließend einige Tropfen Wasser hinzugefügt und erneut ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Es wurde keine Veränderung der Signallagen beobachtet. Zum Vergleich wurde ein Spektrum von BPFPA-H, dem zu erwartenden Hydrolyseprodukt, in $\text{DMSO}-d^6$ aufgenommen. Es zeigte sich, dass hier die Resonanzen an signifikant anderen Stellen auftreten als beim Lithiumsalz, nämlich bei -153.76 ppm (*o*-F), -164.45 ppm (*m*-F) und -165.46 ppm (*p*-F). In Abbildung 68 sind die entsprechenden NMR-Spektren dargestellt.

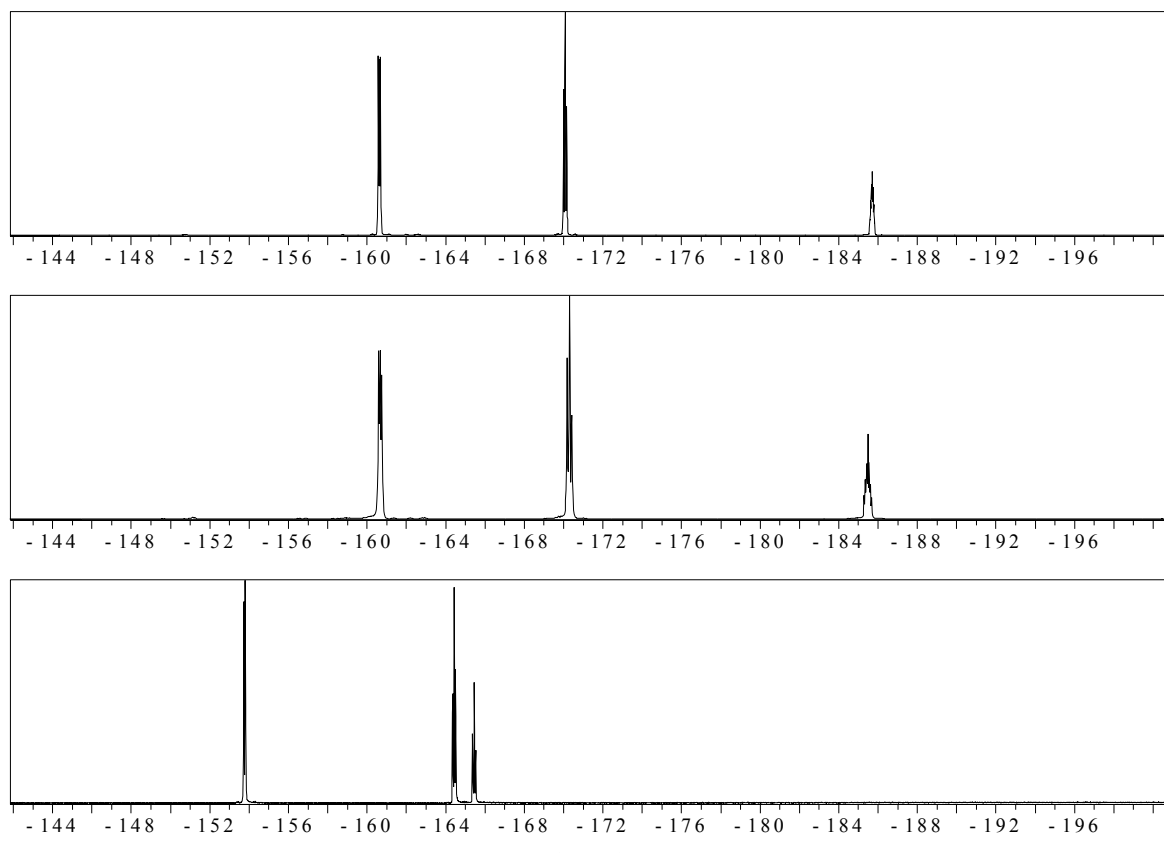
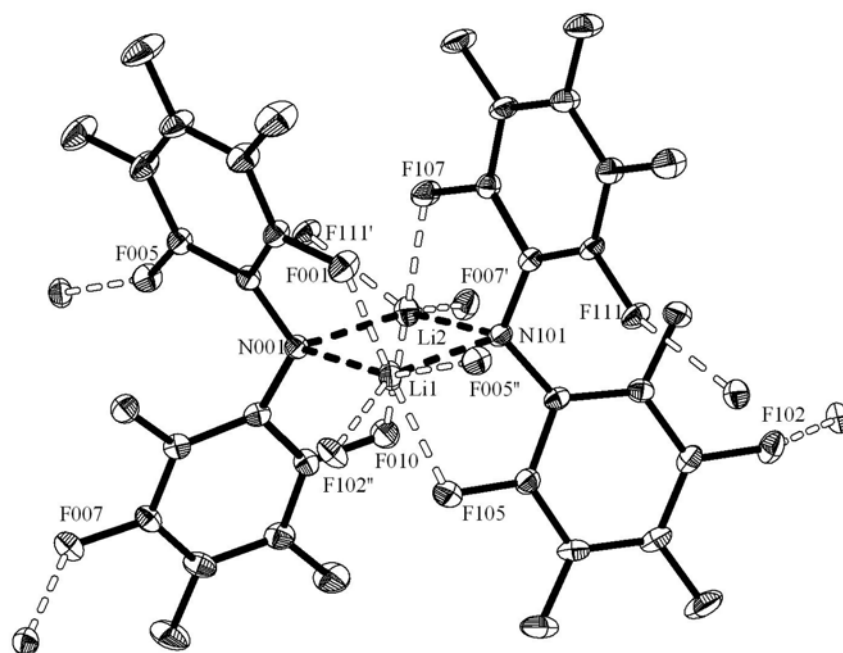


Abbildung 68: ^{19}F -NMR Spektren (d^6 -DMSO) von $[\text{Li}(\text{BPFPA})]$ (oben), $[\text{Li}(\text{BPFPA})] + \text{Wasser}$ (Mitte) und BPFPA-H (unten) (δ -Skalen in ppm).

Dieser Beobachtung zu Folge ist Verbindung **27** in DMSO über einen gewissen Zeitraum gegenüber Hydrolyse stabil ist. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Verbindung dennoch hygroskopisch reagiert.

Durch Kühlung einer gesättigten toluolischen Lösung von **27** auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form farbloser Prismen gewonnen werden. Verbindung **27** kristallisiert als Dimer in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 69 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 44 und Tabelle 45 aufgeführt.



N101-Li1-F105'	76.5(2)	C001-N001-C007	119.7(2)
F102'-Li1-N001	104.7(2)	C101-N101-C107	119.0(2)

Tabelle 45: Ausgewählte Bindungswinkel von **27** in °.

Wie aus Abbildung 69 hervorgeht sind die beiden BPFPA-Stickstoffatome über die zwei Lithiumatome miteinander verknüpft, so dass analog zu den Etherat-Strukturen eine planare Li_2N_2 -Einheit entsteht. Jedes Stickstoffatom bildet eine mit 2.08 Å etwas kürzere und eine mit 2.10 Å bzw. 2.11 Å etwas längere Bindung zu den beiden Lithiumatomen aus. Diese Bindungslängen sind mit denjenigen der Etherate nahezu identisch.^[23] Ebenso wie in den Etheraten liegen die C-N-C-Bindungswinkel des BPFPA-Anions mit 119.0° bzw. 119.7° sehr nahe an 120°, was für eine sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffatoms spricht. Darüber hinaus betragen die Winkel zwischen der Mitte der Lithiumatome und den Kohlenstoffatomen in Nachbarschaft zum Stickstoff auch ungefähr 120°. Die Lithiumatome selbst sind verzerrt oktaedrisch durch die beiden Stickstoffe sowie vier Fluoratome koordiniert, was ein nicht hybridisiertes Verhalten nahelegt. Die N-Li-N-Winkel an den Lithiumatomen sind mit 102.7° bzw. 102.9° gegenüber dem zu erwartenden Wert von 90° aufgeweitet. Im Gegensatz zu der Hypothese von *Stalke et al.*, die Mischformen zwischen sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung für die Lithiumatome in den ebenfalls dimeren Verbindungen $[\text{LiN}(\text{H})\text{Ph}(\text{THF})_2]_2$ und $[\text{LiN}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{THF})_2]_2$ vermuteten,^[406] sind die Bindungsverhältnisse vermutlich am besten durch eine 4-Zentren-4-Elektronenbindung zu beschreiben. Die an der Bindung beteiligten Orbitale sind in Abbildung 70 dargestellt.

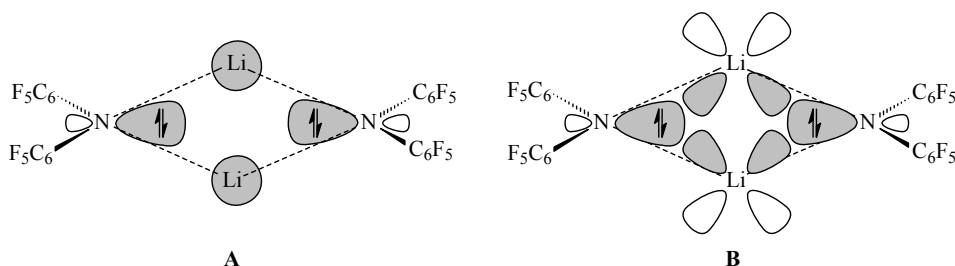


Abbildung 70: Bindungsverhältnisse der Li_2N_2 -Einheit: Die bindenden Beiträge der Mehrzentrenbindung resultieren aus der Wechselwirkung der sp^2 -Hybridorbitale der Stickstoffatome mit den s- (A) und p-Orbitalen (B) am Lithium.

Die beiden C_6F_5 -Einheiten eines BPFPA-Restes sind nicht coplanar angeordnet sondern um 60.1° bzw. 60.9° gegeneinander verdreht. Im Gegensatz zu den Etherat-Verbindungen gleichen die Lithiumatome ihren Elektronenmangel ausschließlich durch Bindungen zu Fluoratomen aus. Dabei variieren die Bindungslängen stark. Jedes Lithiumatom ist von zwei Fluoratomen relativ dicht umgeben (2.02 Å bis 2.05 Å). Eines dieser Fluoratome stammt aus derselben dimeren Einheit wie das Lithiumatom, das zweite aus einer

benachbarten. Ein weiteres Fluoratom aus derselben dimeren Einheit ist mit 2.15 Å bzw. 2.22 Å etwas weiter entfernt. Daneben existiert noch eine schwache Wechselwirkung mit einem Fluoratom einer weiteren benachbarten dimeren Einheit, was sich in einem relativ großen Atomabstand von 2.60 Å bzw. 2.67 Å widerspiegelt. Durch die Li-F-Kontakte benachbarter Einheiten entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, welches in Abbildung 71 dargestellt ist. Jede dimere Grundeinheit ist über insgesamt acht Li-F-Kontakte mit vier benachbarten dimeren Einheiten verbunden.

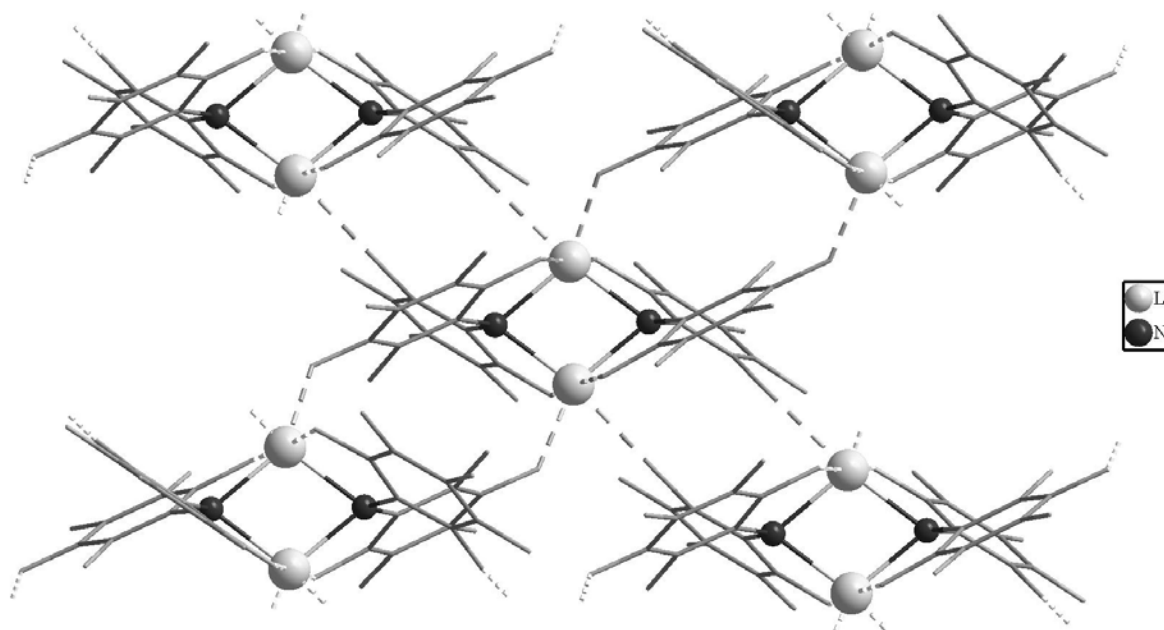


Abbildung 71: Darstellung von **27** im Kristall. Gezeigt ist in der Mitte des Bildes eine dimere Grundeinheit sowie die vier sie umgebenden dimeren Einheiten.

Für eine Anwendung als Elektrolyt ist es wichtig, die thermische Stabilität der Verbindung zu kennen. Zunächst wurde die thermische Stabilität mittels einer optischen Schmelzpunktbestimmung untersucht. Dabei konnte erst ab einer Temperatur von 247 °C eine Zersetzung durch Dunkelfärbung beobachtet werden. Im Rahmen seiner Diplomarbeit untersuchte *T. Frömling* das erhaltene Lithiumsalz mittels Thermogravimetrie (TGA) und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC). Dabei konnte er bei der TGA eine starke Massenabnahme bereits ab 108 °C beobachten. Bis 180 °C nahm die Masse dann auf etwa 15% der Ausgangsmasse ab (Abbildung 72). Die Massenabnahme ist vermutlich hauptsächlich auf die Bildung von Fluor-, Kohlenstoff- und Stickstoffhaltigen Verbindungen zurückzuführen. Allerdings betrüge der Massenanteil von LiF an der Gesamtmasse lediglich 7.3%, so dass davon auszugehen ist, dass im verbleibenden Rückstand noch andere Bestandteile vorhanden sind.

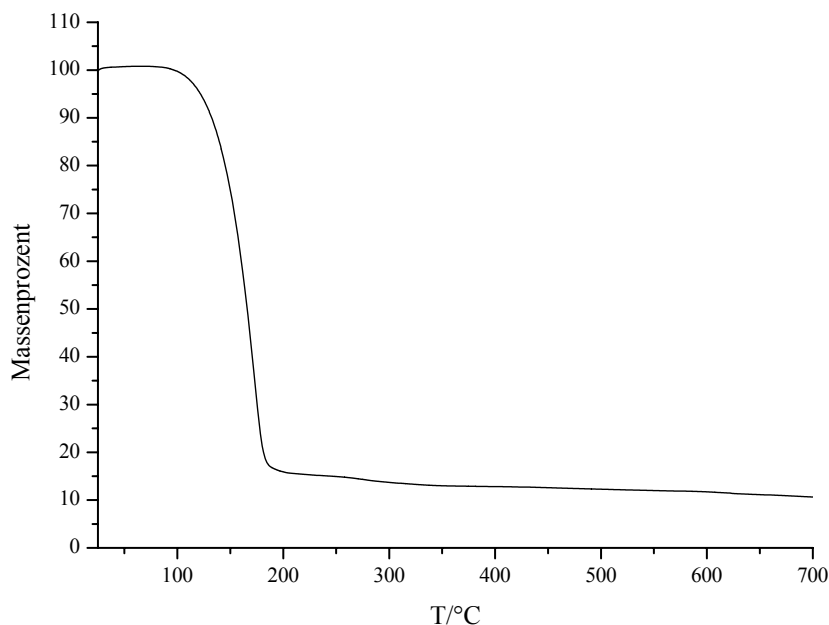


Abbildung 72: TGA von [Li(BPFPA)].

Darüber hinaus wurde das Phasenverhalten von **27** mittels Differentialthermoanalyse untersucht. Dabei wurde in der Aufheizphase bei -31 °C ein Glasübergang und bei 87 °C ein endothermer Phasenübergang beobachtet. Die Enthalpie des Phasenübergangs beträgt 23.8 kJ/mol . Ein Phasenübergang wird auch beim Abkühlen beobachtet, diesmal aber exotherm. Die Temperatur des Übergangs beträgt hier 72 °C , und die auf die Stoffmenge bezogene Enthalpie beträgt 23.1 kJ/mol . Die aufgenommenen Kurven sind in Abbildung 73 dargestellt.^[407]

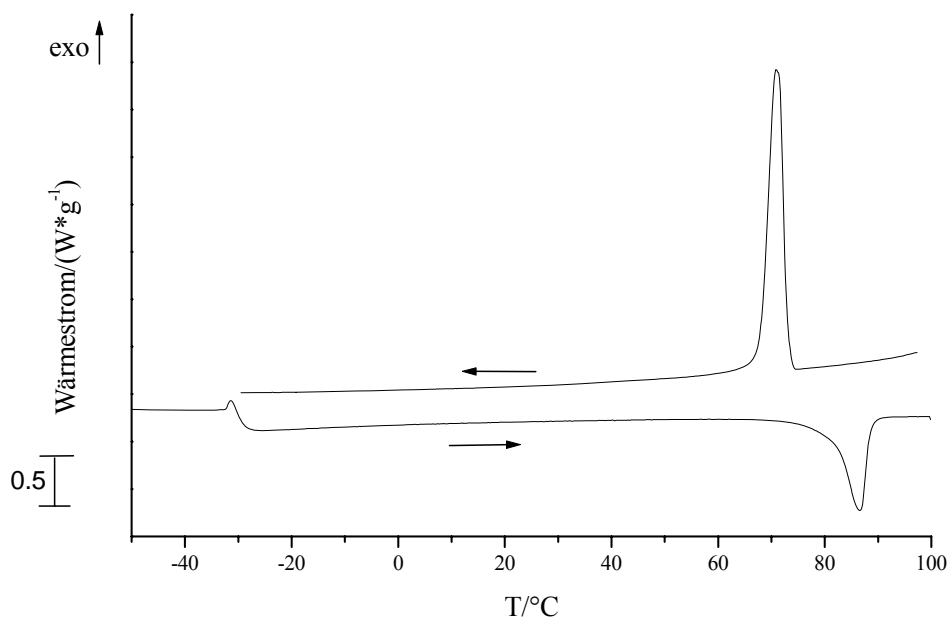


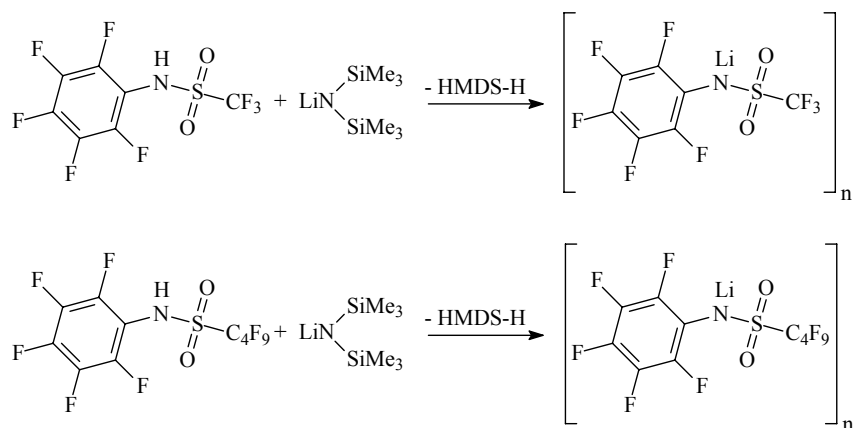
Abbildung 73: DSC von [Li(BPFPA)] **27** während Aufheiz- und Abkühlphasen (Heiz- bzw. Abkühlrate jeweils 10 K/min).

Die Art der Phasenumwandlung ist jedoch weiterhin unklar, da auch eine temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Untersuchung keine aussagekräftigen Erkenntnisse lieferte. Auf Grund des relativ niedrigen Zersetzungspunktes scheiterten auch Festkörperleitfähigkeitsmessungen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese des Lithiumbis(pentafluorphenyl)amids nun auch ohne koordinierende Solventien möglich ist. Die Verbindung ist auf Grund ihrer thermischen Instabilität für einen Einsatz als Leitsalz in Lithium-Ionen-Batterien allerdings nur bedingt geeignet.

2.1.2. Lithium-*N*-pentafluorphenyltrifluormethylsulfonimid [Li(PFTFSI)] und Lithium-*N*-pentafluorphenylnonafluorbutylsulfonimid [Li(PFNFSI)]

Wegen der thermischen Instabilität von Verbindung **27** wurden daher Versuche unternommen, Lithiumsalze der beiden Sulfonamide *N*-Pentafluorphenyltrifluormethylsulfonamid (PFTFSA) und *N*-Pentafluorphenylnonafluorbutylsulfonimid (PFNFSA) darzustellen. Dies gelang erneut durch Umsetzung mit etherfreiem Li(HMDS) in heißem Toluol gemäß Schema 53.



Schema 53: Darstellung von [Li(PFTFSI)] **28** und [Li(PFNFSI)] **29**.

Die Verbindungen werden als farblose, in nicht koordinierenden Lösungsmitteln unlösliche Pulver erhalten. In koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder DMSO sind die Verbindungen gut löslich.

Analog zur BPFPA-Verbindung wurden NMR-Spektren in d^6 -DMSO aufgenommen. Hier zeigte sich, dass die ^{19}F -NMR-Spektren der Li-Salze nahezu mit den Spektren der freien Amide übereinstimmen. Dies könnte als Indiz dafür dienen, dass die NH-Säuren in DMSO nahezu vollständig deprotoniert vorliegen. Es wird auch hier die erwartete Zahl von Signalen

nämlich vier, für Verbindung **28** und sieben für Verbindung **29** in den entsprechenden Signalintensitäten gefunden. Die fehlende Änderung in den Verschiebungen zwischen Lithiumsalz und dem freien Sulfonamid könnte aus der geringen Koordinationsfähigkeit dieser Anionen bezogen auf das Li^+ -Ion und mit der relativ hohen Acidität der entsprechenden freien Sulfonamide resultieren. So könnte sowohl das Proton im Falle des Amids als auch das Li^+ -Ion des Imids durch das Lösungsmittel vollständig vom Anion separiert sein, wodurch die chemische Umgebung des Anions praktisch identisch bleibt. Ebenfalls verändert die Zugabe von Wasser zu Proben der Verbindungen **28** und **29** in d^6 -DMSO die Lage der Signale nicht. Die entsprechenden ^{19}F -NMR-Spektren sind in Abbildung 74 und Abbildung 75 dargestellt.

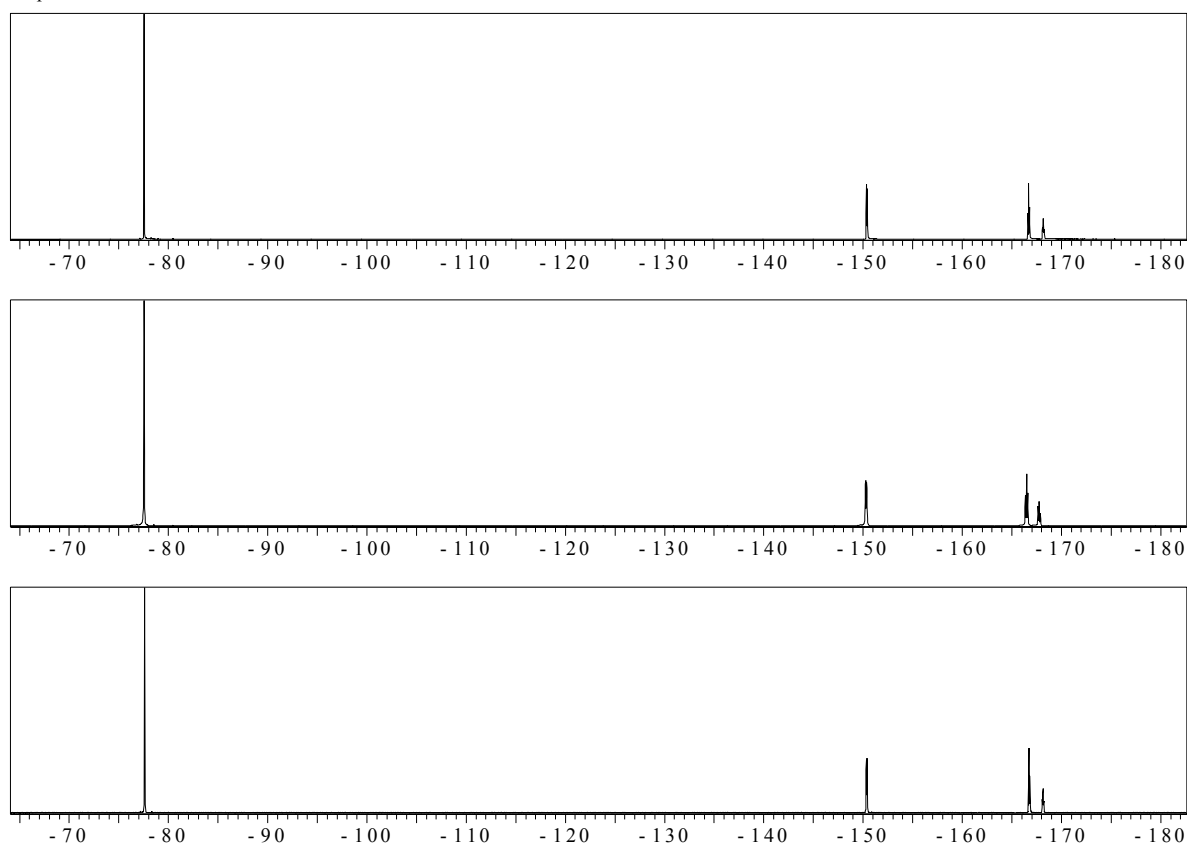


Abbildung 74: ^{19}F -NMR Spektren (d^6 -DMSO) von $[\text{Li}(\text{PFTFSI})]$ (oben), $[\text{Li}(\text{PFTFSI})] + \text{Wasser}$ (Mitte) und PFTFSA (unten) (δ -Skalen in ppm).

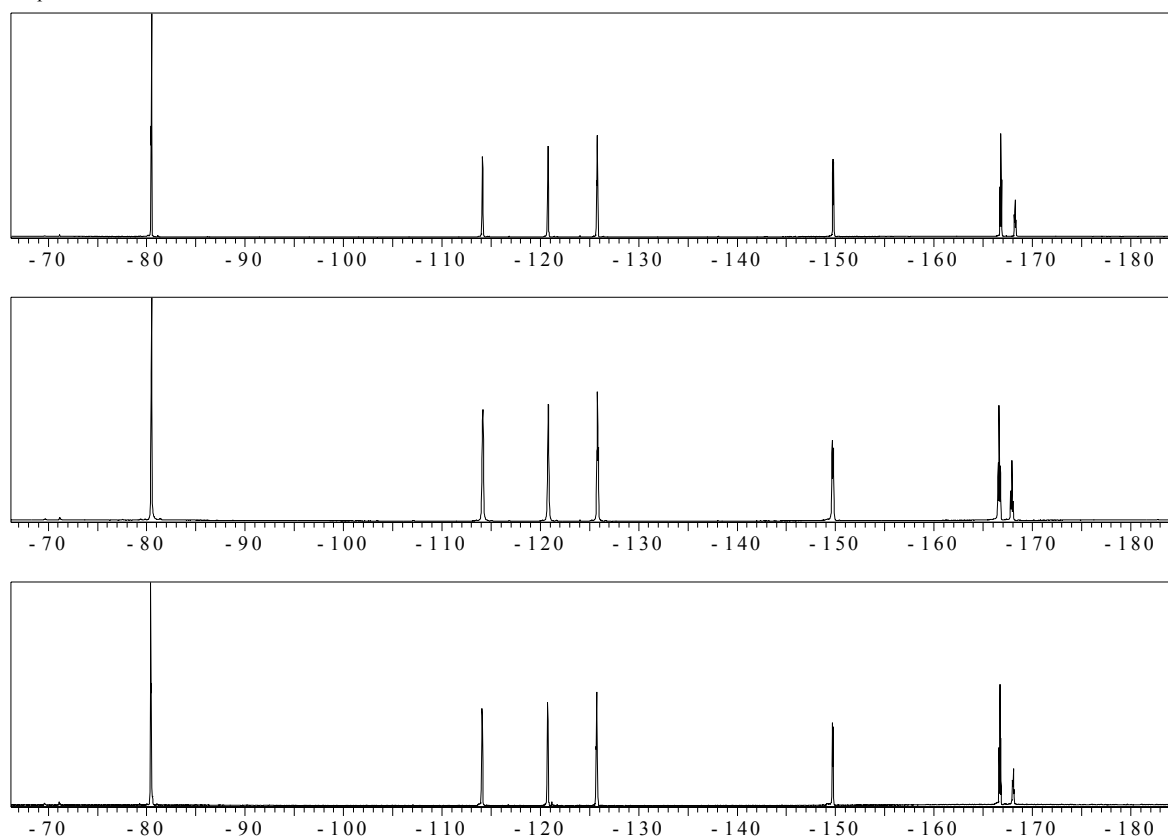
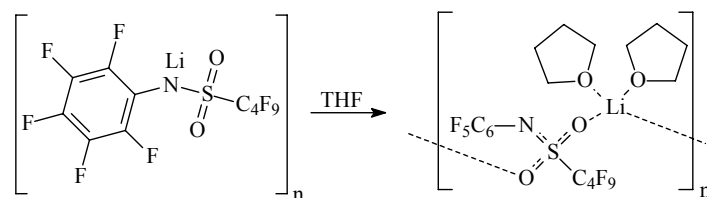


Abbildung 75: ^{19}F -NMR Spektren (d^6 -DMSO) von $[\text{Li}(\text{PFNFSI})]$ (oben), $[\text{Li}(\text{PFNFSI})] + \text{Wasser}$ (Mitte) und PFNFSa (unten) (δ -Skalen in ppm).

Um genauere Aussagen über die Struktur im Festkörper treffen zu können, wurde versucht, Einkristalle der Verbindungen zu erhalten. Auf Grund der schlechten Löslichkeiten der Verbindungen **28** und **29** in aliphatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen wurden Kristallisationsversuche in THF durchgeführt. Hierbei gelang es, Verbindung **29** in ein Bis-THF-Addukt $[\text{Li}(\text{PFNFSI})(\text{THF})_2]$ **30** zu überführen (Schema 54)



Schema 54: Darstellung des THF-Addukts von **29**.

Verbindung **30** kristallisiert in Form von farblosen Prismen in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 76 zeigt die Molekülstruktur, und in Tabelle 46 und Tabelle 47 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

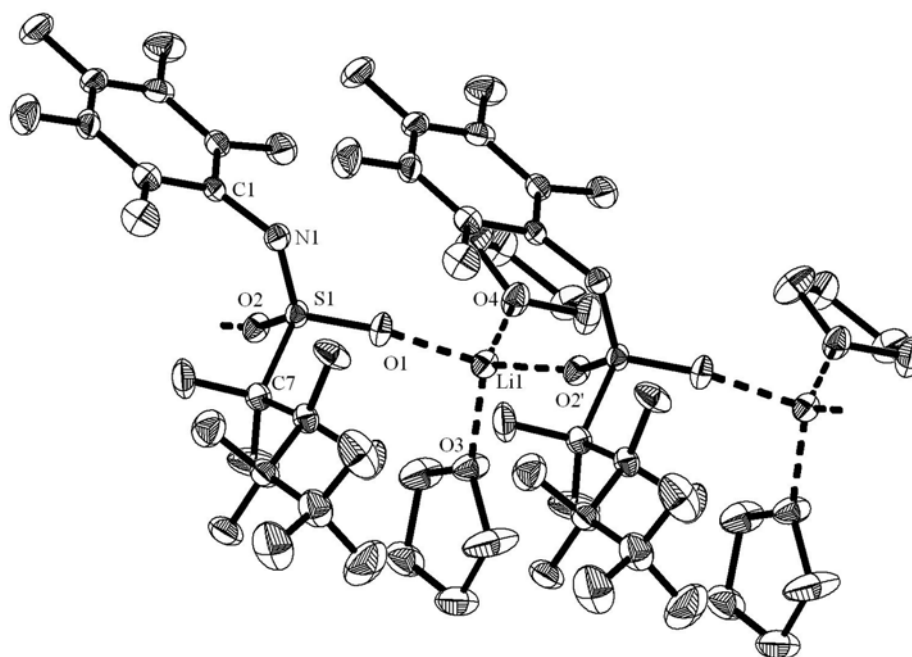


Abbildung 76: ORTEP-Darstellung von **30**. Gezeigt sind zwei Formeleinheiten als Ausschnitt der unendlich fortgesetzten Kette. Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

Li1-O1	1.917(7)	S1-O1	1.438(3)
Li1-O2'	1.957(7)	S1-O2	1.450(3)
Li1-O3	1.920(5)	S1-N1	1.521(3)
Li1-O4	1.926(8)	S1-C7	1.859(4)

Tabelle 46: Ausgewählte Bindungslängen von **30** in Å.

O1-S1-O2	116.0(2)	O1-Li1-O2'	125.9(4)
O1-S1-N1	111.3(2)	O1-Li1-O3	105.6(3)
O2-S1-N1	116.7(2)	O1-Li1-O4	105.9(3)
O1-S1-C7	101.8(2)	O2'-Li1-O3	107.3(3)
O2-S1-C7	101.4(2)	O2'-Li1-O4	106.8(3)
N1-S1-C7	107.4(2)	O3-Li1-O4	103.2(3)
C1-N1-S1	121.0(2)	S1-O1-Li1	162.7(3)
		S1'-O2'-Li1	153.0(2)

Tabelle 47: Ausgewählte Bindungswinkel von **30** in °.

Verbindung **30** bildet im Festkörper eine ausgedehnte Kettenstruktur aus. Die Anionen sind ausschließlich über die Sauerstoffatome an Lithiumatome koordiniert, wodurch es zur Ausbildung einer Zickzackkette aus Lithium-, Sauerstoff- und Schwefelatomen kommt. Diese ist in Abbildung 77 nochmals hervorgehoben. Eine Koordination über das Stickstoffatom, welches formal die negative Ladung tragen sollte, liegt ebenso wenig vor wie eine Stabilisierung der Struktur über Li-F-Wechselwirkungen.

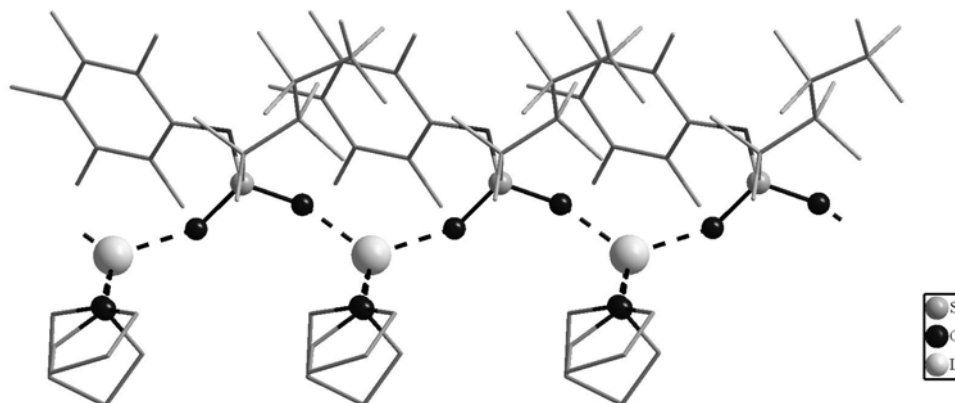


Abbildung 77: Darstellung der Kettenstruktur von Verbindung **30**.

Die Lithiumatome sind verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Die Bindungswinkel liegen zwischen 103° und 125° , wobei die größte Abweichung vom idealen Tetraederwinkel bei dem Winkel zwischen zwei Sulfonamidsauerstoffatomen zu beobachten ist. Dies ist vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen, da sich die sperrigen Sulfonamide nicht sehr nahe kommen können. Die Abstände zu den umgebenden Sauerstoffatomen sind mit Werten zwischen 1.92 \AA und 1.96 \AA geringfügig kürzer als die Bindungen in der ähnlichen Struktur $[\text{Li}(\text{BTFSI})(\text{DME})]_n$, in welcher sie zwischen 1.97 \AA und 2.06 \AA betragen. Dort tritt ebenfalls eine Kettenstruktur auf, in welcher die Lithiumatome über die Sauerstoffatome der Sulfonylreste verbrückt sind. Das Lithiumatom in dieser Verbindung weist eine Koordinationszahl von fünf auf, da neben den verbrückenden Sauerstoffatomen der Sulfonamidoliganden ein weiteres Sauerstoffatom der zweiten Sulfonamidgruppe an das Metallatom koordiniert (Abbildung 78).^[408] Tabelle 48 stellt die wichtigsten Bindungsparameter der beiden Verbindungen gegenüber.

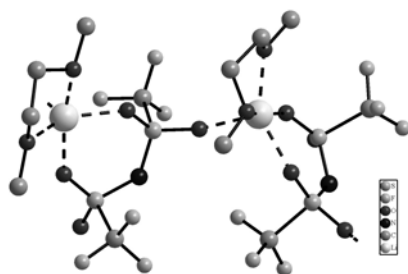


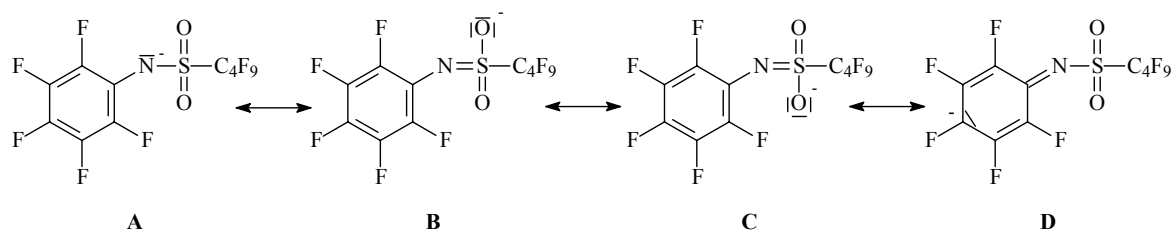
Abbildung 78: Struktur von $[\text{Li}(\text{BTFSI})(\text{DME})]_n$ im Festkörper.

	30	$[\text{Li}(\text{BTFSI})(\text{DME})]_n$
Li-O (verbrückend)	1.917(7)	1.966(3)
	1.957(7)	2.058(2)
Li-O (nicht verbrückend)		2.049(3)
S-O (verbrückend)	1.438(3)	1.423(1)
	1.450(3)	1.436(1)
S-O (nicht verbrückend)		1.433(1)
O-S-O (verbrückend)	116.0(2)	117.1(1)
O-Li-O (verbrückend)	125.9(4)	106.5(1)

Tabelle 48: Vergleich der Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) von Verbindung **30** und $[\text{Li}(\text{BTFSI})(\text{DME})]_n$.

Es ist zu bemerken, dass keine deutlich kürzere Bindung zu einem der Sulfonamidoliganden vorliegt. Dies spricht dafür, dass das Lithiumion nicht besonders gut vom Anion gebunden werden kann, weshalb das Li^+ -Ion möglicherweise über eine gute Beweglichkeit verfügt was für die Verwendung in Elektrolyten vorteilhaft wäre.

Ebenfalls interessant ist die Bindungssituation im Anion selbst. Wie oben bereits erwähnt nimmt das Stickstoffatom, welches eigentlich die negative Ladung tragen sollte nicht an der Bindung zum Lithiumatom teil. Es findet vielmehr eine Verteilung der negativen Ladung auf die SO_2 -Einheit statt. Dies wird durch den relativ kurzen S-N-Abstand belegt, der mit 1.52 Å eindeutig im Bereich einer Stickstoff-Schwefel-Doppelbindung liegt.^[409] Der Abstand ist auch noch geringer als im oben erwähnten BTFSI-Salz, innerhalb dessen er 1.57 Å beträgt.^[408] Für das Vorliegen einer Doppelbindung spricht auch der Bindungswinkel am Stickstoff, welcher mit 121° sehr nahe am idealen Wert für eine sp^2 -Hybridisierung ist. Die Bindungslängen der Schwefel-Sauerstoff-Bindungen liegen mit Werten von 1.43 Å und 1.45 Å geringfügig über entsprechenden Werten der $[\text{Li}(\text{BTFSI})]$ -Verbindung. Im Anion liegen also mehrere mesomere Grenzformen vor, welche in Schema 55 dargestellt sind.



Schema 55: Mesomere Grenzformeln des PFNFSI-Anions.

Die wichtigsten Beiträge zur elektronischen Situation bringen dabei eindeutig die Grenzformeln **B** und **C** auf. Verglichen mit $[\text{Li}(\text{BTFSI})(\text{DME})]_n$ findet man, dass die Bindungsordnungen der Schwefel-Sauerstoff-Bindungen in Verbindung **30** niedriger sind. Daher ist die negative Partialladung am Sauerstoffatom in **30** etwas größer, wodurch das Li-Ion etwas fester gebunden werden kann.

Die strukturelle Ähnlichkeit mit dem BTFSI-Salz legt nahe, die Verbindungen **28** und **29** in Hinblick auf ihre Eignung als Li-Leitsalz zu untersuchen. Dazu gilt es zunächst wie bei Verbindung **27** die Zersetzungstemperatur zu bestimmen. Dies wurde ebenfalls von *T. Frömling* im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt. Die TGA-Kurven der beiden Verbindungen sind in Abbildung 79 abgebildet.

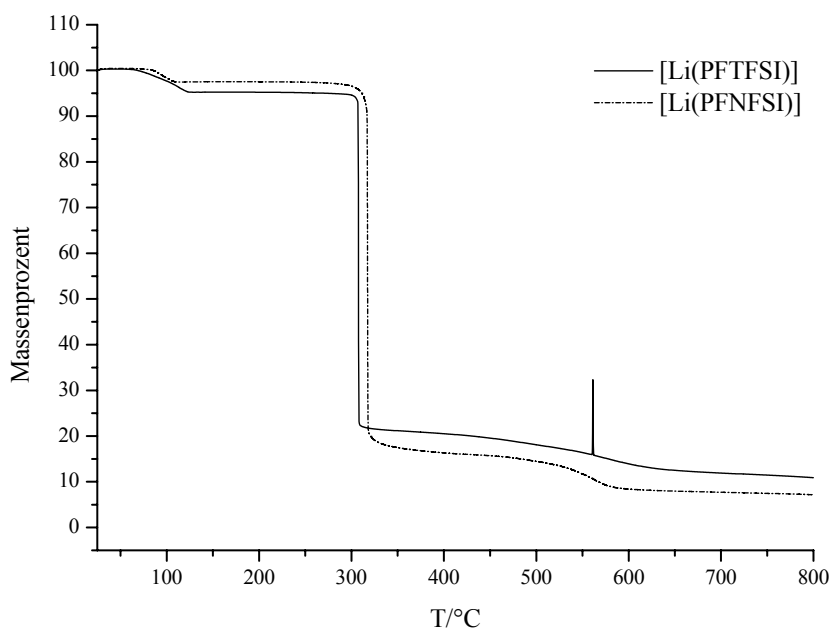


Abbildung 79: TGA-Kurven von **28** und **29**.

Beide Verbindungen zeigen ein ähnliches thermisches Verhalten. Bei etwa 100 °C kommt es zu einer leichten Massenabnahme, die vermutlich aus der Verdampfung von adsorbiertem Wasser herrührt, welches beim Einwiegen der Substanz aufgenommen wurde. Bei weiterem Erwärmen bleiben beide Salze stabil. Erst bei 307 °C kommt es für [Li(PFTFSI)] zu einer starken Massenabnahme auf 22% der ursprünglichen Masse. Bei [Li(PFNFSI)] setzt die Massenabnahme sogar erst bei 316 °C auf dann 20% der Ausgangsmasse ein. Der Massenanteil von LiF an der Ausgangsmasse beträgt beim [Li(PFTFSI)] 8% und bei [Li(PFNFSI)] 6%. Daher ist auch hier vom Vorhandensein organischer Anteile im Zersetzungsprodukt auszugehen.

Zur genaueren Untersuchung des Phasenverhaltens wurden darüber hinaus DSC-Messungen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Kurven sind in Abbildung 80 dargestellt.

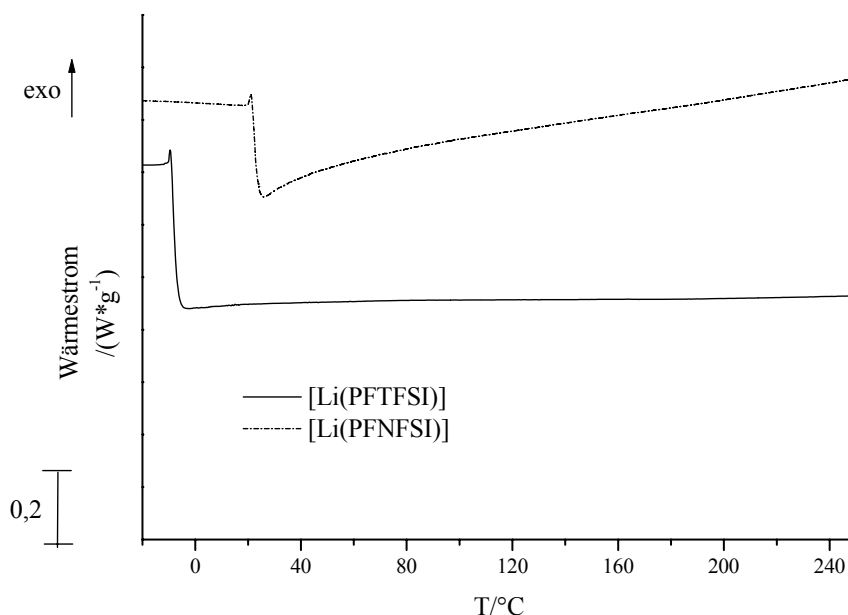


Abbildung 80: DSC-Messungen von **28** und **29**.

Beide Verbindungen zeigen abgesehen von einem Glasübergang keine weiteren Phasenumwandlungen. Bei der Trifluormethylverbindung tritt er bei -8 °C auf, während er bei der Nonafluorbutylverbindung erst bei 21 °C beobachtet wird.

Im Vergleich zu dem Salz [Li(BTFSI)], welches sich bei 360 °C zersetzt, ist die thermische Stabilität der neuen Verbindungen etwas schlechter, jedoch für eine Anwendung in der Elektrochemie noch ausreichend gut.

Nach der Absicherung der thermischen Stabilität wurde die Festkörperleitfähigkeit der Verbindungen mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Verbindung [Li(PFTFSI)] bei 100 °C mit $1.3 \cdot 10^{-7}$ S/cm eine um zwei Größenordnungen größere Gleichstromleitfähigkeit besitzt als das bekannte Salz [Li(BTFSI)], welches als Referenz gemessen eine Leitfähigkeit von $1.7 \cdot 10^{-9}$ S/cm besitzt. Demgegenüber besitzt das Salz [Li(PFNFSI)] bei derselben Temperatur eine deutlich schlechtere Leitfähigkeit von $1.9 \cdot 10^{-12}$ S/cm.^[407]

2.1.3. Zusammenfassung

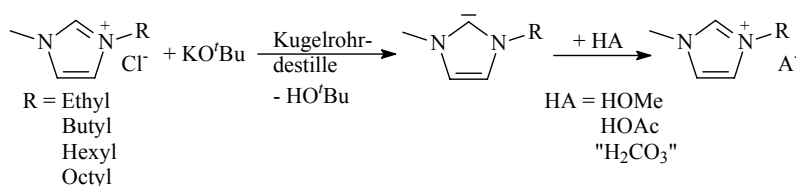
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass drei neue Lithiumsalze mit Pentafluorphenylamidoliganden dargestellt und charakterisiert wurden. Es zeigte sich hierbei, dass die Verbindung [Li(BPFPA)] nur eine recht geringe thermische Stabilität aufweist und

daher vermutlich nicht für eine Verwendung in elektrochemischen Bauteilen geeignet ist. Dagegen weisen die Sulfonimidverbindungen [Li(PFTFSI)] und [Li(PFNFSI)] eine gute thermische Stabilität auf. Eine erste Leitfähigkeitsuntersuchung zeigte, dass die Verbindung [Li(PFTFSI)] eine sehr gute Leitfähigkeit im Festkörper zeigt. Daher könnte sie eventuell als Ersatz für [Li(BTFSI)] in Lithium-Ionen-Akkumulatorsystemen dienen. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet müssen hierfür noch folgen.

2.2. Neue ILs mit Pentafluorphenylamido- und -imido-Anionen

2.2.1. Synthesestrategie und Vorläufersubstanzen

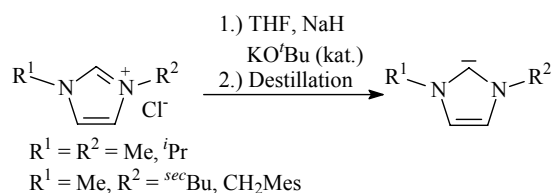
Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel bereits erwähnt existieren verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung von ILs. Eine bislang kaum beachtete Methode zur Darstellung von 1,3-Dialkylimidazolium-ILs wurde von *Seddon et al.* in einem Patent berichtet.^[410] Bei diesem Syntheseweg werden zunächst *N*-heterozyklische Carbene (NHCs) erzeugt. Diese werden anschließend durch Umsetzung mit Brønsted-aciden Verbindungen in ILs überführt. Als Deprotonierungsreagenz zur Generierung der NHCs wurde Kalium-*tert*-butanolat eingesetzt. Die Reaktion wurde derart durchgeführt, dass in einer Kugelrohrdestille das Imidazoliumchlorid mit dem Kalium-*tert*-butanolat direkt in Substanz gemischt wurde. Beim Erwärmen des Gemenges im Vakuum kann dann das Carben als farbloses Öl abdestilliert werden. Dieses wurde anschließend mit Methanol, Essigsäure und Wasser/CO₂-Gemisch zu den entsprechenden ILs umgesetzt (Schema 56).



Schema 56: Darstellung von 1,3-Dialkylimidazolium-ILs nach *Seddon*.

Dieses Verfahren ist allerdings auf Grund der Größe der Kugelrohrdestille in seiner Dimensionierung beschränkt. Für die Darstellung größerer Mengen an Carben bietet sich vor allem eine Methode an, die von *Erker et al.* entwickelt und von *Radius et al.* erweitert wurde.^[411, 412] Dabei wird das Imidazoliumsalz mit Natriumhydrid sowie einer katalytischen Menge KO^tBu in THF umgesetzt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum kann das Carben in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage abdestilliert werden. Auf diese Weise konnten diese beiden Arbeitsgruppen eine Reihe verschiedener

symmetrischer und asymmetrischer NHCs darstellen, welche sie als Liganden für verschiedene Metalle einsetzen.

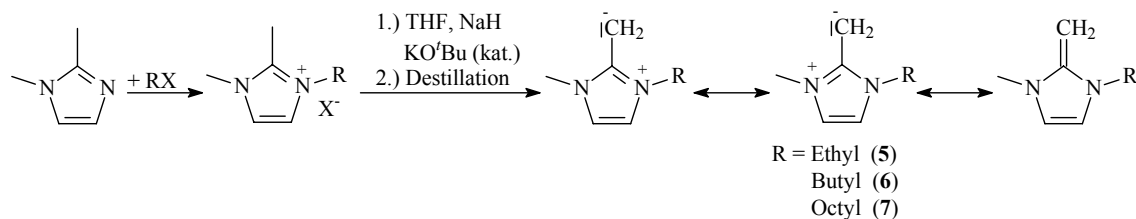


Schema 57: Darstellung von NHCs nach *Erker* und *Radius*.

Über diese Methode gelang auch in guten Ausbeuten die Darstellung von 1,3-Diisopropylimidazoliumyliden und 1-Butyl-3-methylimidazoliumyliden. Beide Verbindungen wurden als bei Raumtemperatur flüssige, farblose Öle erhalten und an Hand ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren identifiziert. Allerdings zersetzen sich die Verbindungen bei Luftkontakt schnell unter Verfärbung sowie auch bei längerer Lagerung unter Schutzgas. Daher wurden die Verbindungen bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt.

Wie aus Schema 56 hervorgeht ist die beschriebene Methode nur für Imidazoliumsalze geeignet, welche in 2-Position ein Proton tragen. Wie in der Einleitung erwähnt kann es für manche Anwendungen von Vorteil sein, Imidazoliumkationen zu verwenden, die statt des relativ aciden Protons in 2-Position dort eine Alkylgruppe tragen. Um diese Verbindungen auch über einen ähnlichen Weg herstellen zu können, werden nun dementsprechend keine Carbene sondern *N,N*-Ketendiacetale benötigt. Es gibt relativ wenige Untersuchungen zu *N,N*-Ketendiacetalen bzw. 2-Alkylidenimidazolin. Erstmals berichteten *Kuhn et al.* im Jahr 1993 über die Darstellung und Charakterisierung von 1,3,4,5-Tetramethyl-2-methylenimidazolin, welches sie *via* Deprotonierung des entsprechenden Pentamethylimidazoliumiodids mit *n*Butyllithium herstellen konnten.^[413] Für die Anwendung als Kation in ionischen Flüssigkeiten sollten vor allem asymmetrische Imidazoliumionen interessant sein.

Die zur Darstellung der *N,N*-Ketendiacetale benötigten 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumhalogenide sind leicht aus kommerziell erhältlichem 1,2-Dimethylimidazol und den entsprechenden Alkylhalogeniden zugänglich. Die Synthese der entsprechenden Methylenimidazoline gelingt unter denselben Reaktionsbedingungen wie die Darstellung der NHCs, also durch Deprotonierung mit Natriumhydrid in THF in Gegenwart von Kalium-*tert*-butanolat und anschließender Destillation. Die Synthese und die mesomeren Grenzstrukturen des entstehenden Methylenimidazolins sind in Schema 58 dargestellt.



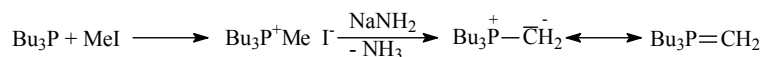
Schema 58: Synthese der 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoline und deren mesomere Grenzformeln.

Das entstehende *N,N*-Ketendiactal ist durch die oben gezeigten mesomeren Grenzformeln stabilisiert. Dabei kommt den beiden zwitterionischen Grenzformen ein entscheidender Beitrag zu, welcher jedoch bei weitem nicht so stark wie bei analogen Phosphor- und Schwefelyliden ist. Eine detaillierte Übersicht über die elektronischen Eigenschaften findet sich bei *Quast et al.*^[414]

Die neuen Imidazoline EMMIm **31**, BMMIm **32**, OMMIm **33** fallen in guten Ausbeuten in Form farbloser Öle an. Ähnlich wie die NHCs sind sie an der Luft instabil und zersetzen sich unter Rauchentwicklung. Bei Lagerung unter Schutzgas bei Raumtemperatur verfärben sich die Substanzen innerhalb weniger Stunden dunkel. Diese Zersetzungsreaktion kann durch Lagerung der Substanzen bei -80 °C deutlich verlangsamt werden. Jedoch kommt es auch bei Lagerung unter diesen Bedingungen zu einer Verfärbung nach orangerot. Allerdings sind diese Zersetzungsprodukte nicht mittels NMR-Spektroskopie detektierbar und die Substanzen sind über Monate bei diesen Bedingungen lagerbar. Die Verbindungen wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Auf Grund der Empfindlichkeit der Substanzen gegenüber Wärme und Feuchtigkeit wurde keine weitere Charakterisierung durchgeführt.

Neben Imidazolium- und Ammoniumionen sind vor allem Phosphoniumionen für die Verwendung in ILs interessant. Um eine analoge Synthesestrategie zu verwenden, bieten sich hier Phosphorylide als Prekursoren an. Daher wurden zunächst Versuche mit dem in der organischen Chemie weit verbreiteten Triphenylmethylidenphosphoran unternommen. Darüber hinaus sollte das etwas weniger verbreitete Tributylmethylidenphosphoran untersucht werden.^[415] Allerdings gingen alle bisher unternommenen Syntheseveruche von den relativ unbequem durch Gaseinleitung herzustellenden Tributylmethylphosphoniumchloriden und -bromiden aus. In der Literatur wurden diese Salze mit NaNH₂ in siedendem THF umgesetzt. Die Darstellung des Ylids aus dem leicht aus Tributylphosphan und Methyljodid darstellbaren Phosphoniumjodid wurde als nicht erfolgreich beschrieben, da die entstehenden Ylide mit dem als Nebenprodukt entstehenden NaI stabile Addukte bilden können. Daher konnten sie nicht durch Filtration von der Salzfracht getrennt werden.^[416]

Nun konnte durch eigene Untersuchungen gezeigt werden, dass die Darstellung aus dem Phosphoniumiodid durchaus möglich ist, wenn die Aufarbeitung etwas variiert wird. Die Bildung des Phosphorylids geschieht in derselben Weise wie in der oben genannten Vorschrift also durch Umsetzung mit Natriumamid in THF. Allerdings wird nach beendeter Reaktion die Reaktionsmischung nicht filtriert, sondern es werden zunächst alle bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert. Die zurückbleibende Masse wird anschließend im Vakuum auf 100 °C erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben abkondensiert. Das dabei erhaltene Öl wurde abschließend im Vakuum fraktionierend destilliert und lieferte das gewünschte Produkt in guter Ausbeute. Das Ylid wurde durch Vergleich der NMR-Daten mit den Literaturwerten identifiziert ($\delta(^{31}\text{P}) = 17.98 \text{ ppm}$).

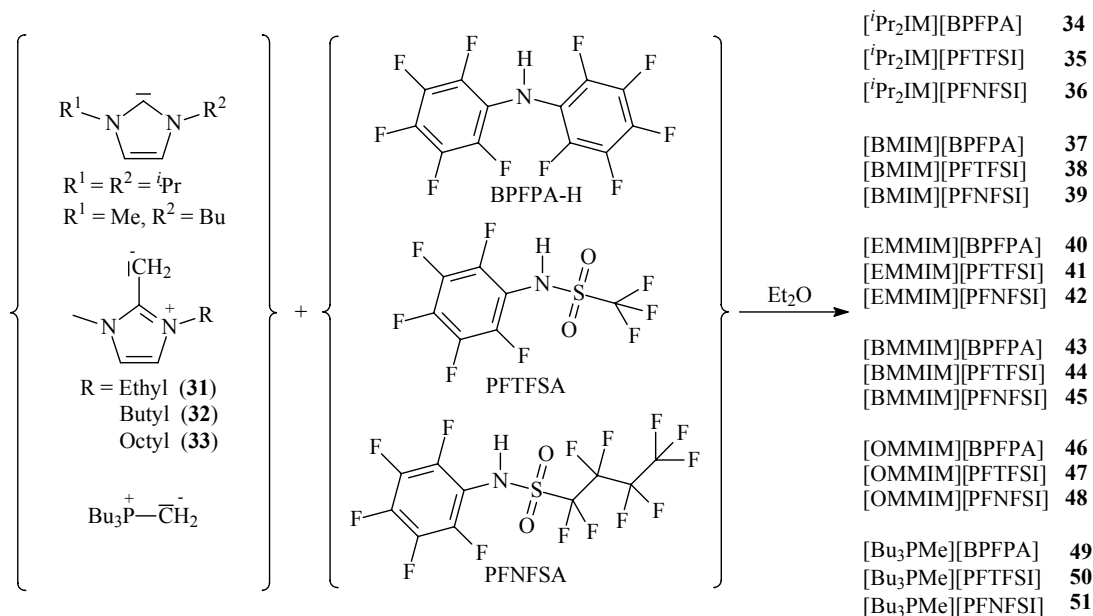


Schema 59: Darstellung von Tributylmethylenphosphorylid aus dem Phosphoniumiodid.

Mit diesen stark basischen Vorläufersubstanzen ist nun ein breites Repertoire an ionischen Flüssigkeiten zugänglich, was im Folgenden aufgezeigt werden soll.

2.2.2. Synthese und Reinigung neuer hydrophober ILs

Nach der Herstellung der N-H-aciden Anionenvorläufer können diese mit den C-basischen Kationenvorläufern Schema 60 in beliebiger Weise kombiniert werden. Hierbei werden die folgenden 18 neuen ILs erhalten.



Schema 60: Synthese der neuen ionischen Flüssigkeiten.

Dies geschieht am besten in Diethylether bei tiefen Temperaturen, um die schnell ablaufende Protonierungsreaktion gegenüber möglichen Nebenreaktionen, wie beispielsweise nucleophilen Substitutionen, zu begünstigen. Unter diesen Bedingungen, lässt sich eine Reihe ionischer Flüssigkeiten darstellen, die abhängig von der Kation-Anion-Kombination schon bei Raumtemperatur flüssig sein können. Die entstehenden ILs sind teilweise vollständig in Diethylether löslich. Dies gilt für alle ILs mit den Anionen PFTFSI und PFNFSI. Die ILs mit dem BPFPA-Anion besitzen nur eine begrenzte Löslichkeit in Diethylether und können daher eventuell aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert werden. Die bei Raumtemperatur flüssigen ILs sind in Diethylether gut löslich und fallen auch bei tiefen Temperaturen nicht mehr daraus aus. Bei der Synthese fallen sie trotz guter Reinheit, welche durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse abgesichert werden kann, intensiv bräunlich gefärbt an. Dies könnte zu Problemen führen, falls die ionischen Flüssigkeiten für spektroskopische Anwendungen verwendet werden sollen. Dieses Problem ist für zahlreiche ILs berichtet worden. Aus diesem Grund entwickelten *Seddon et al.* eine Reinigungsmethode für ILs. Dabei werden die ILs in Dichlormethan gelöst und über eine Säule mit Aktivkohle, Kieselgel und Kieselgur filtriert.^[417] In Anlehnung an diese Versuche wurden eigene Untersuchungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass es gelingt die Lösungen der auf PFTFSI und PFNFSI basierenden ILs nach dem Lösen in Acetonitril und Behandlung mit Aktivkohle nach der Filtration über neutralem Aluminiumoxid als farblose Flüssigkeiten oder Feststoffe zu erhalten. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die im Institut erhältliche Aktivkohle für die Entfärbung ungeeignet ist und die ILs nach der Behandlung mit dieser noch intensiver gefärbt waren. Die Entfernung der Farbe gelingt aber gut mit Aktivkohle (zum Entfärben) der Firma SIGMA-ALDRICH (Artikel-Nr.: 161551). Darüber hinaus muss angemerkt werden, dass eine Behandlung der auf BPFPA basierenden ILs mit Aktivkohle in grünlich gefärbten Produkten resultierte. Die NMR-Spektren, die von den so erhaltenen Substanzen aufgenommen wurden, belegen die völlige Zersetzung der Verbindung.

Im folgenden werden die Untersuchungen der Eigenschaften der ILs getrennt nach den verschiedenen Kationen genauer betrachtet.

2.2.3. Neue ILs mit dem 1,3-Diisopropylimidazoliumkation [¹Pr₂IM]

Um zunächst die Durchführbarkeit des von *Seddon et al.* vorgestellten Syntheseweges via NHCs zu überprüfen, wurde zunächst das bekannte 1,3-Diisopropylimidazoliumyliden^[412] zur Synthese neuer ILs mit den oben vorgestellten Anionenvorläufern verwendet. Die dabei erhaltenen Verbindungen sind allesamt bei Raumtemperatur Feststoffe. Die Schmelzpunkte

wurden für diese Stoffe nur optisch mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat bestimmt. Für die BPFPA-Verbindung [$^i\text{Pr}_2\text{IM}$][BPFPA] **34** beträgt der Schmelzpunkt 109 °C, womit diese Verbindung nicht ganz die Vorgabe der Definition einer ionischen Flüssigkeit erfüllt. Die Schmelzpunkte der Verbindungen [$^i\text{Pr}_2\text{IM}$][PFTFSI] **35** und [$^i\text{Pr}_2\text{IM}$][PFNFSI] **36** betragen 80 °C bzw. 54 °C. Dies entspricht dem erwarteten Trend, da sich mit zunehmender Asymmetrie des Anions die Ionen im Kristallgitter zunehmend schlechter packen können. Daraus resultieren geringere Gitterenergien und damit auch niedrigere Schmelzpunkte.

Alle drei Verbindungen wurden an Hand ihrer ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren, ihrer CHN-Analysen und ESI-Massenspektren eindeutig charakterisiert.

Durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten etherischen Lösung von **34** auf -30 °C gelingt es, Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, zu gewinnen. Verbindung **34** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Lagen aller Wasserstoffatome konnten aus der Differenzfourierkarte ermittelt und anschließend isotrop verfeinert werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 81 dargestellt, Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgeführt.

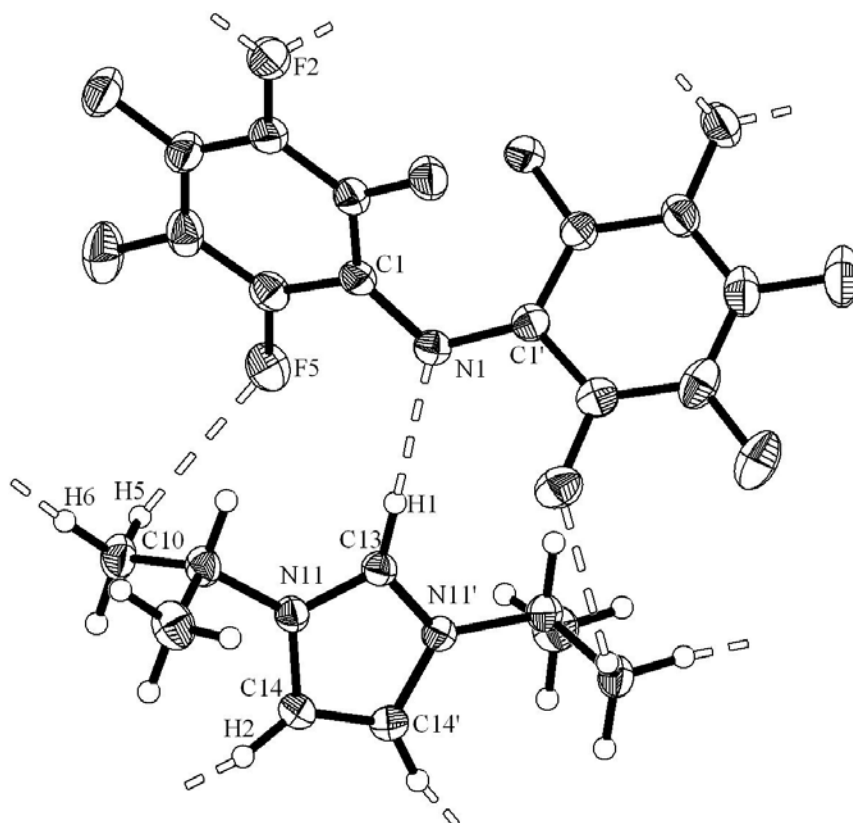


Abbildung 81: ORTEP-Darstellung von Verbindung **34** im Kristall. Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die stabilisierenden Wasserstoffbrücken sind als weiße unterbrochene Linien abgebildet.

N1-C1	1.363(2)	C13-N11	1.328(2)
N1-C13	3.122(3)	C14-N11	1.373(2)
C13-H1	0.92(2)	F2'-H2	2.48(2)
N1-H1	2.20(2)	F2''-H6	2.58(2)
		F5-H5	2.63(2)

Tabelle 49: Ausgewählte Bindungslängen von **34** in Å.

C1-N1-C1	121.7(2)	N11-C13-N11'	108.7(2)
C13-N11-C14	108.3(1)	C14-C14-N11	107.3(1)
C13-H1-N1	180.0	C14-H2-F2'	167.2(15)
C10-H6-F2''	164.6(17)	C10-H5-F5	125.2(14)

Tabelle 50: Ausgewählte Bindungswinkel von **34** in °.

Us der Struktur ist klar ersichtlich, dass das Proton des BPFPA-H auf das NHC übertragen wurde und sich so das entsprechende Imidazoliumkation gebildet hat. Die beiden C₆F₅-Reste sind erneut nicht coplanar angeordnet, sondern schließen einen Winkel von 57.7° ein. Die dreidimensionale Struktur wird über eine Reihe von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Es kommt zur Ausbildung einer Schichtstruktur. In Abbildung 82 ist eine Aufsicht auf eine dieser Schichten dargestellt.

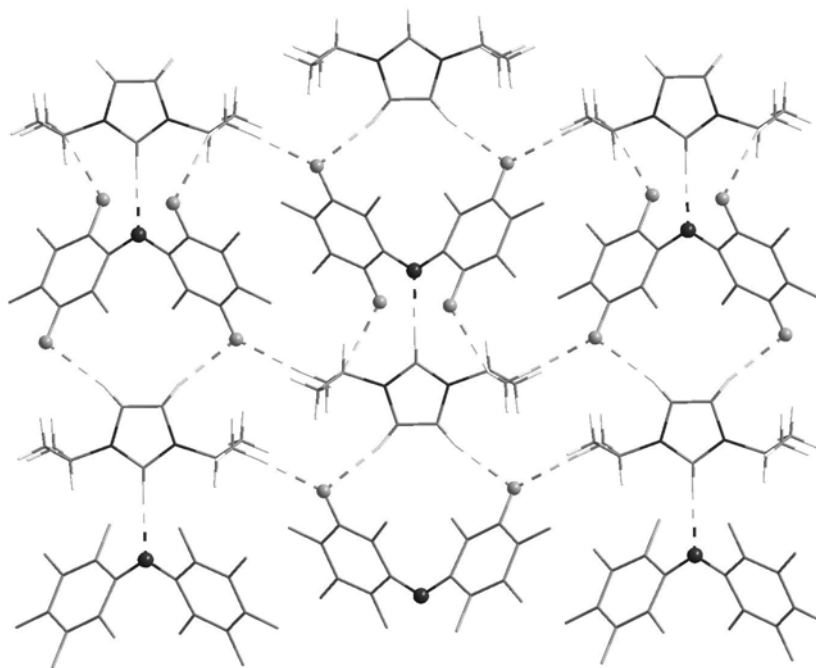


Abbildung 82: Darstellung einer Schicht von Verbindung **34**. An Wasserstoffbrückenbindungen beteiligte Heteroatome sind als Kugeln hervorgehoben.

In Abbildung 82 sind alle Wasserstoffbrückenbindungen eingezeichnet, bei denen der Abstand zwischen dem Proton und dem Heteroatom kürzer ist, als die Summe der van-der-Waals-Radien (N-H: 2.75 Å und F-H: 2.67 Å^[418]). Es fällt auf, dass das Proton in 2-Position am Imidazoliumion eine lineare und mit einem N-H-Abstand von 2.20 Å relativ kurze

Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoffatom des BPFPA-Anions ausbildet. Diese ist vermutlich am stärksten maßgebend für die Ausbildung der Struktur im Kristall. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fluoratomen und den Ringprotonen bzw. den Protonen der *iso*Propylgruppe sind leicht gewinkelt und relativ lang. Sie liegen in derselben Größenordnung wie die Länge der Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Pr}_2\text{IM}][\text{PF}_6]$.^[419] In Abbildung 83 sind die Heteroatom-H-Abstände gegen die entsprechenden Heteroatom-H-C-Winkel aufgetragen.^[419]

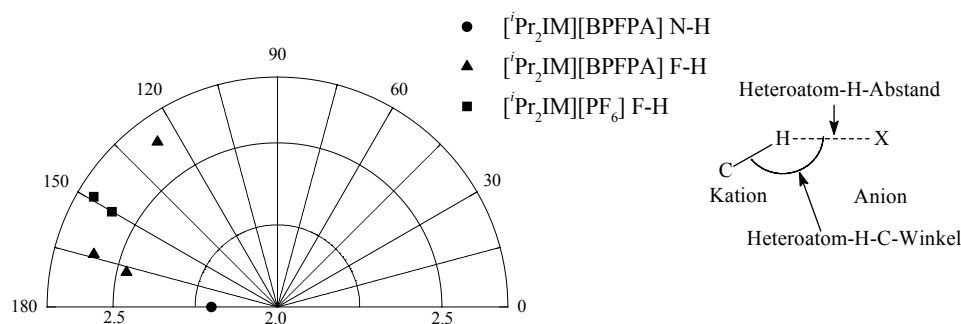


Abbildung 83: Auftragung der Heteroatom-H-Abstände (in Å, bis zu einer Obergrenze von 2,67 Å) gegen die Heteroatom-H-C-Winkel (in °) in $[\text{Pr}_2\text{IM}][\text{BPFPA}]$ und $[\text{Pr}_2\text{IM}][\text{PF}_6]$.

Erwartungsgemäß liegen alle beobachteten Winkel in einem Bereich zwischen 90° und 180°, wobei sich kein Zusammenhang zwischen den Bindungslängen und -winkeln ergibt. Während bei der PF_6 -Verbindung alle F-H-Abstände deutlich über der Marke von 2,2 Å liegen, welche als Grenze für die Unterscheidung zwischen starken und schwachen Wasserstoffbrücken dient,^[420] liegt bei der BPFPA-Verbindung die Bindung am BPFPA-Stickstoff genau bei dieser Marke. Obwohl die Wasserstoffbrückenbindungen im Falle der BPFPA-Verbindung im Mittel etwas kürzer und damit auch etwas stärker sind als in der PF_6 -Verbindung liegt der Schmelzpunkt der Verbindung mit 109 °C unter dem des Hexafluorophosphats mit 135 °C. Es wäre daher interessant herauszufinden, wie sich eine Substitution des Protons in 2-Position durch eine Methylgruppe auf die Struktur auswirkt.

2.2.4. Neue ILs mit dem 1-Butyl-3-methylimidazoliumkation [BMIM]

Das für ILs am häufigsten verwendete Kation ist das 1-Butyl-3-methylimidazoliumkation. Um also für neue Anionen Vergleichsmöglichkeiten bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften zu erhalten, ist es sinnvoll, diese Anionen mit dem BMIM-Kation zu kombinieren. Mit der in Abschnitt 2.2.1 erläuterten Methode konnten die entsprechenden Verbindungen synthetisiert werden. Dabei ist zu bemerken, dass bei

Raumtemperatur die Verbindung [BMIM][BPFPA] **37** fest ist, während [BMIM][PFTFSI] **38** und [BMIM][PFNFSI] **39** bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten vorliegen.

Um ein genaueres Bild über das Phasenverhalten der Verbindungen zu erhalten wurden TGA- und DSC-Analysen der Verbindungen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Kurven sind in Abbildung 84 und Abbildung 85 dargestellt.

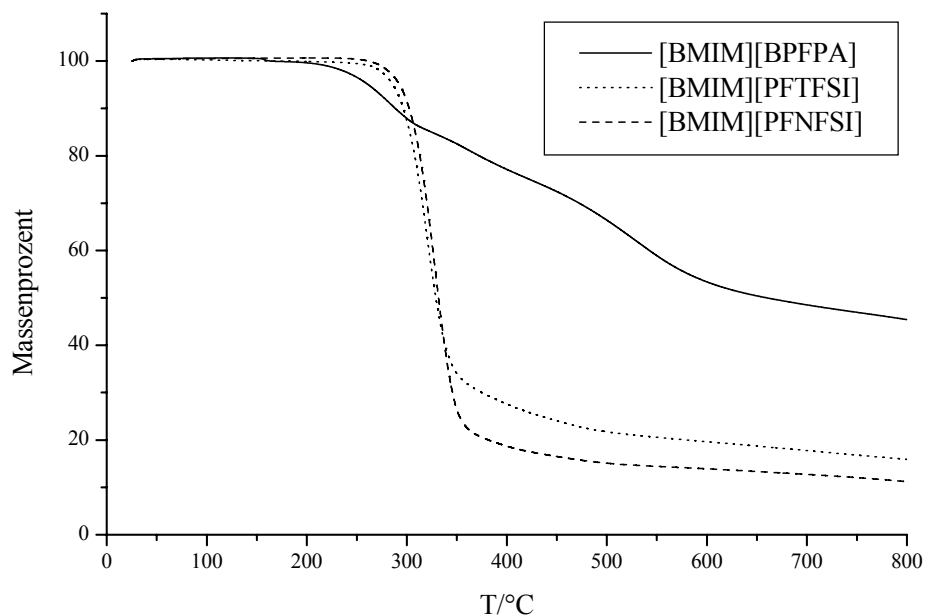


Abbildung 84: TGA-Kurven von **37**, **38** und **39**.

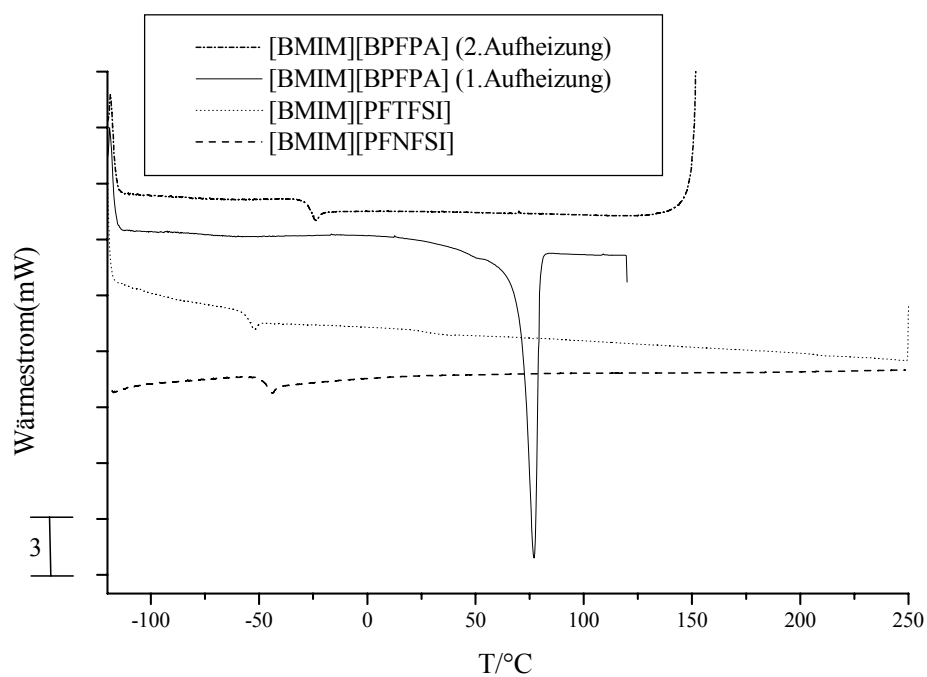


Abbildung 85: DSC-Kurven von **37**, **38** und **39**.

Wie an Abbildung 84 zu erkennen ist zeigen die Verbindungen beim Erwärmen erst relativ spät einen Massenverlust an. Bei der BPFPA-Verbindung beginnt der Massenverlust bei 170 °C, bei der PFTFSI-Verbindung bei 270 °C und bei der PFNFSI-Verbindung sogar erst bei 290 °C. Dabei wird beobachtet bei der BPFPA-Verbindung einen mehrstufigen Zersetzungsprozeß, während sich die beiden Sulfonimidverbindungen scheinbar in einem Schritt zersetzen.

In Abbildung 85 wird bei Verbindung **37** im ersten Aufheizzyklus der auch optisch festgestellte Schmelzpunkt von 77 °C detektiert, welcher deutlich über dem von [BMIM][PF₆] (10 °C) und [BMIM][BTFSI] (-1 °C) liegt. Interessanterweise lässt sich dieser Schmelzpunkt im zweiten Aufheizzyklus nicht mehr detektieren. Hier wird aber ein Glasübergang bei -27 °C gefunden. Darüber hinaus tritt ab ca. 150 °C die stark exotherme Zersetzungsreaktion auf. Ein solches Verhalten würde natürlich die Anwendbarkeit dieser IL stark einschränken. Für die Verbindungen **38** und **39** wird kein Schmelzverhalten im DSC beobachtet, sondern lediglich ein Glasübergang bei -55 °C bzw. bei -44 °C. Von diesem glasartigen Zustand gehen die beiden Verbindungen vermutlich direkt und ohne Wärmetönung in den flüssigen Zustand über.

Alle drei [BMIM]-ILs wurden durch ihre ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektren eindeutig charakterisiert. Darüber hinaus erfolgte eine genauere Charakterisierung durch ESI-Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse.

Einen Hinweis auf die Hydrophobie Ionischer Flüssigkeiten liefert die Polarität dieser Substanzen. Zur Bestimmung dieser Kenngröße wurde eine Reihe solvatochromer Farbstoffe mit den bei Raumtemperatur flüssigen ILs **38** und **39** versetzt. Von den erhaltenen Mischungen wurden UV/VIS-Spektren aufgenommen. Aus der Lage der Absorptionsmaxima kann eine Reihe von Polaritätsparametern berechnet werden. Im Folgenden wird zunächst auf die Ermittlung dieser Parameter eingegangen. Die Einordnung der Daten erfolgt für alle Parameter gemeinsam am Ende des Kapitels.

Die ersten Messungen wurden mit dem in der Literatur weit verbreiteten *Reichardtschen* Betainfarbstoff durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Spektren sind in Abbildung 86 dargestellt.

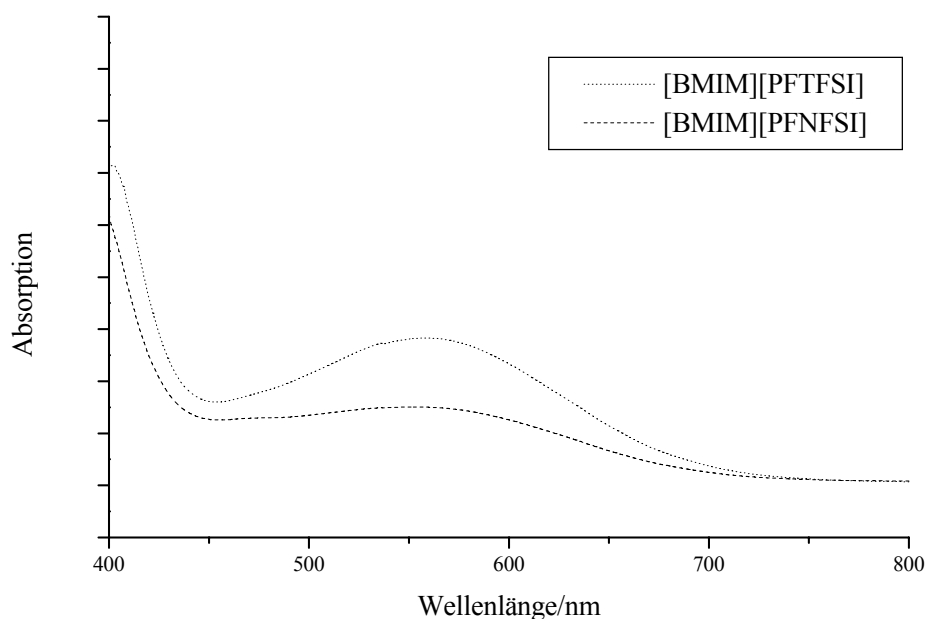


Abbildung 86: UV/VIS-Spektren von **38** und **39** mit *Reichardts* Farbstoff.

Als Absorptionsmaxima erhält man für Verbindung **38** einen Wert von 560.8 nm und für Verbindung **39** einen Wert von 557.5 nm. Damit lassen sich die E_T^N -Werte gemäß $E_T^N = [(28591/(\lambda_{\max}/\text{nm}) - 30.7)/32.4]$ berechnen.^[399]

Für Verbindung **38** wird danach ein Werte von 0.626 und für Verbindung **39** von 0.635 erhalten. Damit liegen die Polaritätswerte etwas unterhalb der hydrophoben ILs [BMIM][PF₆] (0.669) und [BMIM][BTFSI] (0.644). Diese Ergebnisse geben einen deutlichen Hinweis auf die hydrophobe Natur der neuen Anionen.

Für die Ermittlung der *Kamlet-Taft*-Parameter β und π^* wurden in der Arbeitsgruppe um *Spange* zwei Farbstoffe entwickelt, mit welchen sich diese Parameter mit jeweils einer Messung bestimmen lassen. Das Verfahren ist analog zu der Bestimmung der Polarität mit dem *Reichardtschen* Farbstoff. Die UV/VIS-Spektren sind für die beiden Farbstoffe separat für die Verbindungen **38**, **39** und [BMIM][BTFSI] in Abbildung 87 und Abbildung 88 dargestellt.

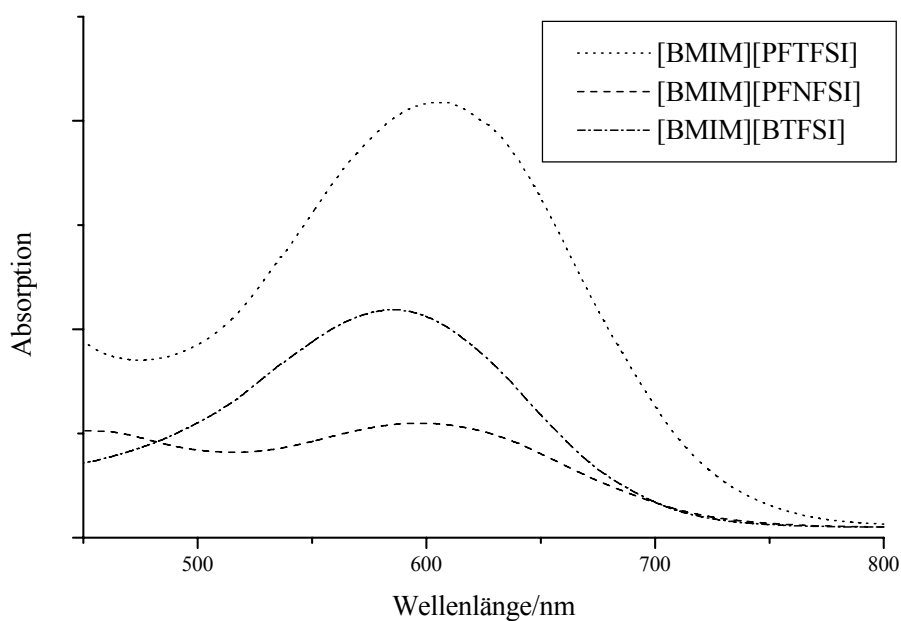


Abbildung 87: UV/VIS Spektren von **38**, **39** und [BMIM][BTFSI] mit *Spanges* Farbstoff 1.

Die Absorptionsmaxima liegen für den ersten Farbstoff bei 602.0 nm für Verbindung **38**, bei 597.0 nm für Verbindung **39** und bei 585.5 nm für [BMIM][BTFSI]. Gemäß $\beta = 3.84 - 0.20 \cdot 10^4 / (\lambda_{\max} / \text{nm})$ können dann die entsprechenden Werte für β errechnet werden.^[403] Es ergeben sich Werte für Verbindung **38** von 0.52, für Verbindung **39** von 0.49 und für [BMIM][BTFSI] von 0.42.

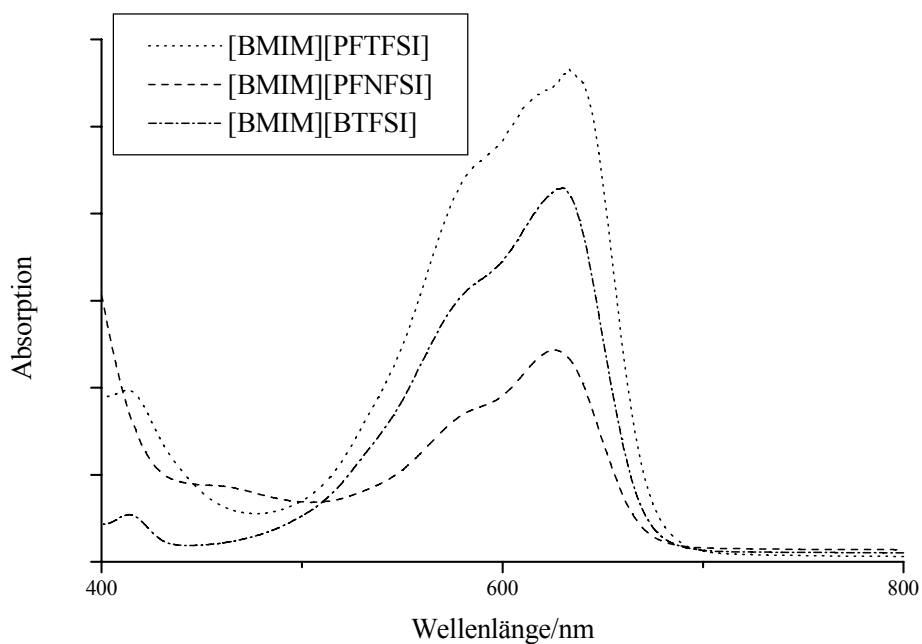


Abbildung 88: UV/VIS Spektren von **38**, **39** und [BMIM][BTFSI] mit *Spanges* Farbstoff 2.

Für den zweiten Farbstoff ergeben sich Absorptionsmaxima von 629.5 nm für Verbindung **38**, von 626.0 nm für Verbindung **39** und von 630.0 nm für [BMIM][BTFSI]. Damit ergeben sich durch Verwendung der Gleichung $\pi^* = 9.4753 - 5.3925 \cdot 10^4 / (\lambda_{\max} / \text{nm})$ die Werte für den Polarisierbarkeitsparameter π^* .^[403] Es ergeben sich Werte für Verbindung **38** von 0.91, für Verbindung **39** von 0.86 und für [BMIM][BTFSI] von 0.92.

Durch Kombination der E_T^N -Werte mit den erhaltenen π^* -Werten wird der letzte Kamlet-Taft-Parameter α bestimmt. Dies geschieht durch Einsetzen in die folgende Gleichung: $\alpha = 2.127 \cdot E_T^N - 0.7660 \cdot \pi^* - 0.0213$.^[399] Damit wird für Verbindung **28** ein α -Wert von 0.61, für Verbindung **39** einen Wert von 0.67 und für [BMIM][BTFSI] von 0.64 erhalten. Alle Parameter sind in Tabelle 51 zusammengefasst.

ionische Flüssigkeit	E_T^N (Reichardt)	α (aus E_T^N und π^*)	β (Spange 1)	π^* (Spange 2)
[BMIM][PFTFSI]	0.626	0.61	0.52	0.91
[BMIM][PFNFSI]	0.635	0.67	0.49	0.86
[BMIM][BTFSI]	0.642 ^[402]	0.64	0.42	0.92
[BMIM][PF ₆]	0.669 ^[402]	---	0.44 ^[421]	---
[BMIM][OTf]	0.656 ^[402]	---	0.57 ^[421]	---

Tabelle 51: Polaritätsparameter von Verbindungen **38**, **39** und [BMIM][BTFSI], [BMIM][PF₆] sowie [BMIM][OTf] als Vergleichssubstanzen.

Man erkennt sofort, dass die neu entwickelten Anionen ähnliche Polaritätseigenschaften besitzen wie die in der Literatur oft beschriebene hydrophobe IL [BMIM][BTFSI]. Erwartungsgemäß liegen die α -Werte, also die Fähigkeit der IL als Wasserstoffbrückendonator zu agieren, für alle untersuchten ILs im selben Bereich, da diese Eigenschaft vor allem durch das Kation der IL bestimmt wird. Die hauptsächlich von der Natur des Anions bestimmten Parameter β und π^* , welche eine Aussage über die Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit und die Dipolarität/Polarisierbarkeit der IL ermöglichen, sind ebenfalls für alle untersuchten ILs ähnlich. Der π^* -Wert von [BMIM][BTFSI] beträgt 0.42 und stimmt genau mit dem kürzlich in der Literatur berichteten Wert für diese Verbindung überein.^[421] Verglichen mit dem Standard [BMIM][BTFSI] weist [BMIM][PFTFSI] **38** eine deutlich höhere Fähigkeit zur Aufnahme von Wasserstoffbrücken auf, wohingegen die Dipolarität/Polarisierbarkeit fast identisch ist. [BMIM][PFNFSI] **39** weist ebenfalls eine höhere Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit als [BMIM][BTFSI] auf. Allerdings ist die Dipolarität/Polarisierbarkeit geringer als bei den beiden anderen Verbindungen. Der niedrigere π^* -Wert für Verbindung **39** verglichen mit Verbindung **38** steht mit der Theorie in Einklang, da eine Delokalisierung der negativen Ladung über mehr

Atome (Perfluorbutyl- gegenüber Trifluormethylrest) eine Abnahme der Coulombkräfte zwischen Farbstoff und IL und damit einen kleineren π^* -Wert bewirkt. Diese effektive Ladungsdelokalisation bewirkt den kleinsten bislang für ILs beobachteten π^* -Wert.

Um eine genaue Aussage über die Hydrophobizität der neuen ILs treffen zu können wurde schließlich die maximale Wasseraufnahme der ILs bestimmt. Dazu wurden Proben der IL mit destilliertem Wasser versetzt und für fünf Stunden bei Raumtemperatur zur Sättigung der organischen Phase gerührt. Dabei wurde interessanterweise Verbindung **39** fest, was möglicherweise durch die Ausbildung eines Wasserstoffbrückennetzwerks mit den Wassermolekülen bewirkt wird. Anschließend wurde das Wasser mit einer Pipette wieder abgenommen. Der Wassergehalt der mit Wasser äquilibrierten ILs wurde anschließend durch coulometrische Karl-Fischer-Titration bestimmt. Dabei zeigte sich, dass Verbindung **38** maximal 2.7 Massen-% Wasser aufnimmt, was einem Molenbruch von $x = 0.411$ entspricht. Verbindung **39** nimmt maximal 2.8 Massen-% Wasser auf. Dies entspricht einem Molenbruch von $x = 0.491$, also fast einem 1:1-Verhältnis von Wasser:IL. Diese Werte liegen oberhalb desjenigen, der für [BMIM][BTFSI] in der Literatur beschrieben ist (2.0 Massen-%, $x = 0.321$)^[422] und entsprechen dem Wert für die Verbindung [BMIM][PF₆] (2.7 Massen-%, $x = 0.303$).^[422]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Polaritäts- und Wasseraufnahmefähigkeitsmessungen der hydrophobe Charakter der neu hergestellten Anionen klar gezeigt werden konnte. Durch Kombination mit hydrophoberen Kationen, wie beispielsweise Ammonium- oder Phosphoniumionen, sollten sich noch stärker hydrophobe ILs generieren lassen.

2.2.5. Neue ILs mit 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumkationen

Wie in Abschnitt 2.2.3 gezeigt wurde ist eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoffatom in 2-Position des Imidazolringes und dem Stickstoffatom des BPFPA-Anions das wichtigste strukturbildende Element von Verbindung **34**. Es war nun von Interesse 2-Methyl-substituierte Imidazolium ILs darzustellen, um festzustellen, wie sich das Fehlen dieser Wasserstoffbrückenbindung auf die Eigenschaften der ILs auswirkt.

Die Darstellung der ILs gelingt direkt durch Umsetzung der entsprechenden 1-Alkyl-3-methyl-2-methylenimidazoline (Alkyl = Ethyl [EMMIM], Butyl [BMMIM], Octyl [OMMIM]) mit den N-H-aciden Anionenvorläufern. Es konnten die neun ILs [EMMIM][BPFPA] **40**, [EMMIM][PFTFSI] **41**, [EMMIM][PFNFSI] **42**, [BMMIM][BPFPA] **43**, [BMMIM][PFTFSI] **44**, [BMMIM][PFNFSI] **45**, [OMMIM][BPFPA] **46**,

[OMMIM][PFTFSI] **47** und [OMMIM][PFNFSI] **48** synthetisiert und durch ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und C,H,N-Mikroanalyse charakterisiert werden. Im Folgenden werden die interessantesten Eigenschaften dieser ILs getrennt nach den verschiedenen Kationen besprochen. Die vergleichenden Ergebnisse werden am Ende des Kapitels besprochen.

Genau wie bei den oben besprochenen ILs mit [BMIM]-Kation wurden für die Verbindungen **40** bis **42** Zersetzungs- und Schmelzpunkte durch TGA und DSC-Messungen bestimmt. Die dabei erhaltenen Kurven sind Abbildung 89 und Abbildung 90 gezeigt.

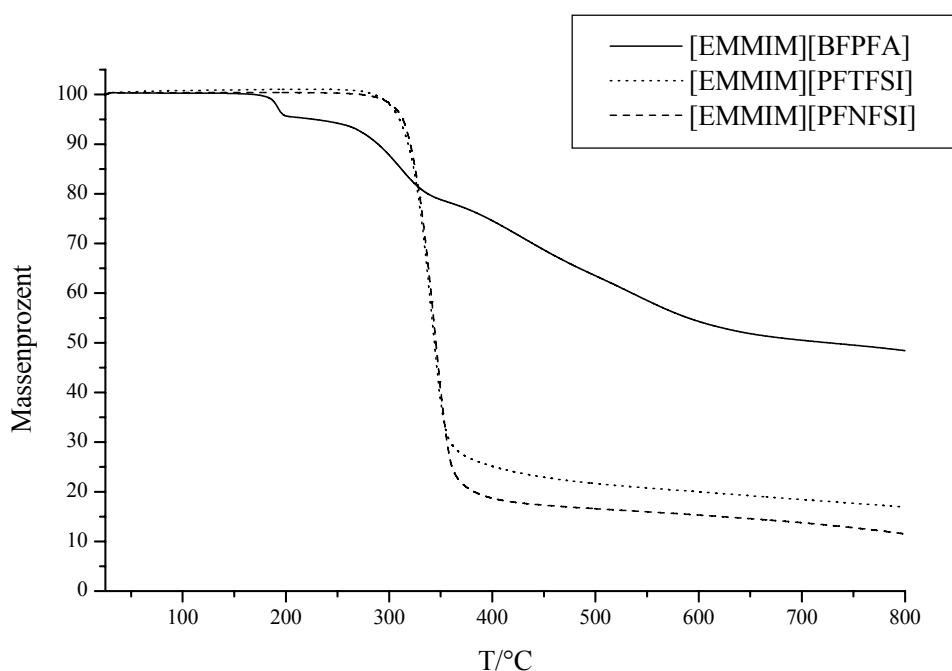


Abbildung 89: TGA-Kurven der Verbindungen **40** bis **42**.

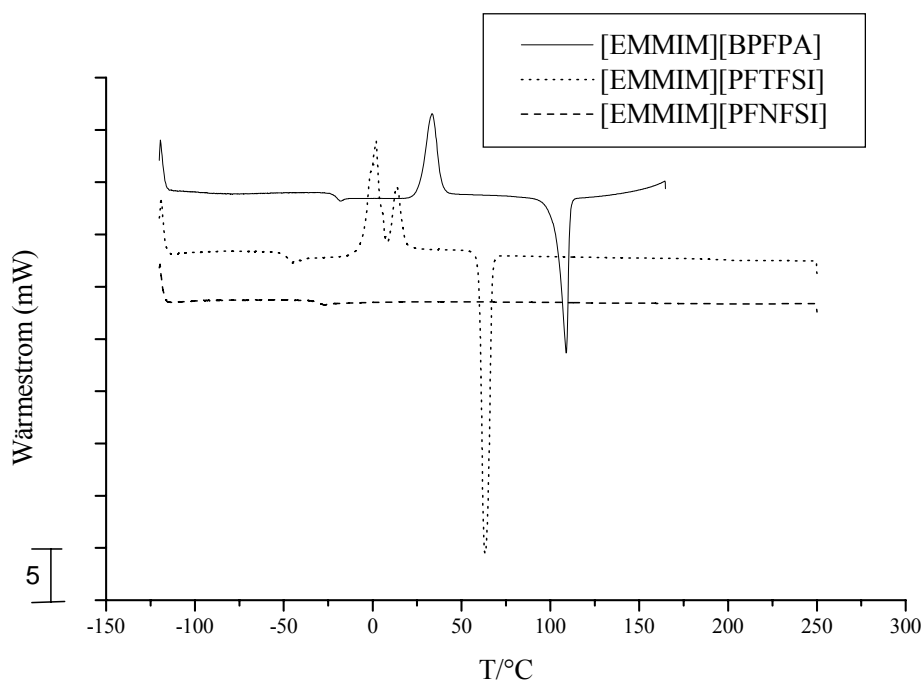


Abbildung 90: DSC-Kurven der Verbindungen 40 bis 42.

Ähnlich wie bei der Verbindung [BMIM][BPFPA] beginnt auch bei Verbindung 40 die Zersetzung bei etwa 170 °C, was sich in einer Abnahme der Masse bei dieser Temperatur äußert. Bei der DSC-Analyse von 40 wird beim Aufheizprozess zunächst ein Glasübergang bei -23 °C detektiert. Bei 34 °C kommt es dann zu einem exothermen Kristallisationsprozess und bei einer Temperatur von 103 °C zum Schmelzen der Substanz. Der durch DSC bestimmte Schmelzpunkt stimmt fast genau mit dem optisch bestimmten Schmelzpunkt von 98 °C überein. Der Anstieg der DSC-Kurve bei höheren Temperaturen weist auf den Beginn der Zersetzung hin.

Die [PFTFSI]- und [PFNFSI]-Verbindungen 41 und 42 zeigen eine wesentlich bessere thermische Stabilität. Die Zersetzung von 41 beginnt erst bei 285 °C die von 42 bei 275 °C. Für Verbindung 41 ist zunächst ein Glasübergang bei -49 °C zu beobachten. Beim Erwärmen kommt es zu zwei Kristallisationsprozessen bei 1 °C und 13 °C. Bei 63 °C kommt es dann zum Aufschmelzen der Substanz. Der hier bestimmte Schmelzpunkt stimmt wieder gut mit dem optisch bestimmten Schmelzpunkt von 59 °C überein. Interessanterweise lässt sich bei Verbindung 42 kein Schmelzpunkt detektieren. Es wird lediglich ein Glaspunkt bei -35 °C beobachtet. Die Substanz scheint direkt ohne Wärmetönung aus einem glasartigen in den flüssigen Zustand überzugehen. Diese Erweichung muss schon unterhalb der Raumtemperatur vor sich gehen, da Verbindung 42 bei Raumtemperatur flüssig ist.

Wie erwähnt sollte auch der Effekt der Substitution des Protons in 2-Position am Imidazolring durch eine Methylgruppe auf die ausgebildete Festkörperstruktur untersucht werden. Es gelang, durch Abkühlen einer etherischen Lösung von Verbindung **40** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu gewinnen. Verbindung **40** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten aus der Differenzfourierkarte ermittelt und anschließend isotrop verfeinert werden. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 91 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 52 und Tabelle 53.

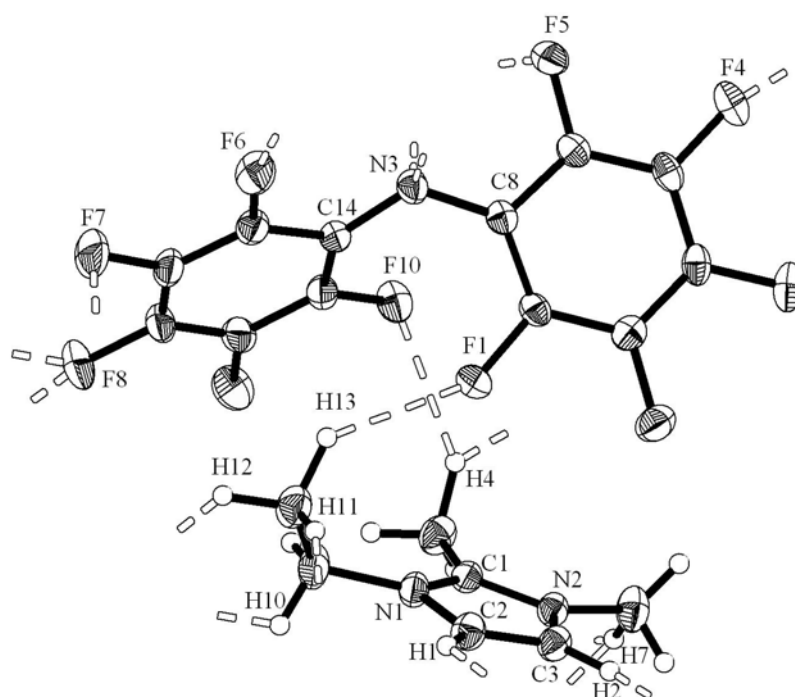


Abbildung 91: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **40**. Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die stabilisierenden Wasserstoffbrücken sind als weiße unterbrochene Linien abgebildet.

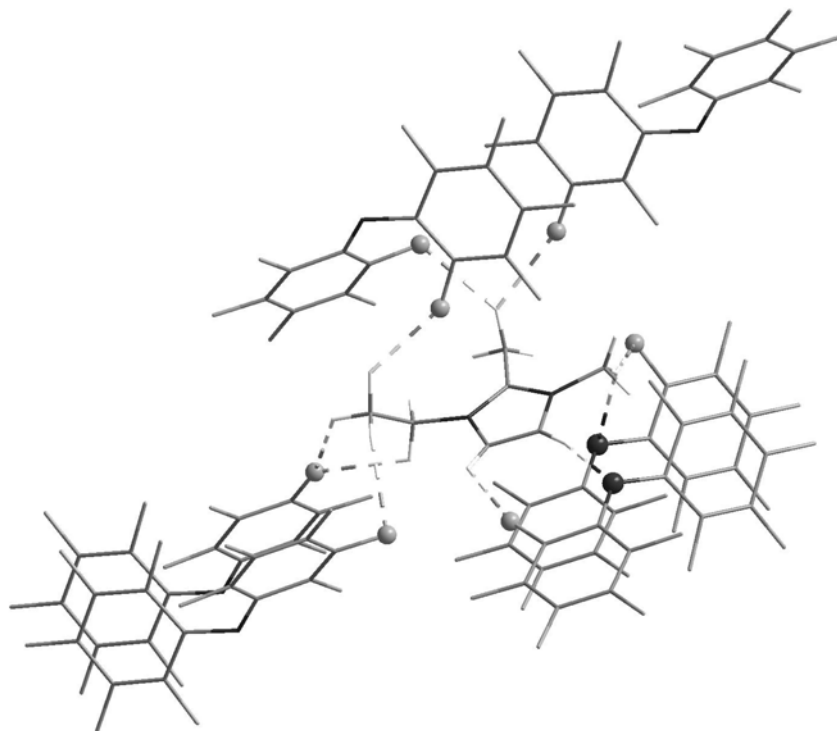
C1-N1	1.334(3)	C1-N2	1.339(2)
C2-N1	1.389(3)	C3-N2	1.374(3)
C2-C3	1.333(3)	C8-N3	1.372(2)
C14-N3	1.356(2)	C2-H1	0.88(3)
C3-H2	0.97(3)	C5-H4	1.06(4)
C4-H7	0.98(4)	C6-H10	0.98(4)
C7-H11	1.02(4)	C7-H12	1.03(3)
C7-H13	1.10(4)	F1-H13	2.41(3)
F10-H4	2.53(3)	F6'-H1	2.62(3)
N3'-H2	2.35(3)	N3''-H7	2.71(3)
F5''-H7	2.59(3)	F4'''-H4	2.56(3)
F8 ⁴ⁱ -H10	2.64(3)	F8 ⁴ⁱ -H12	2.50(3)
F7 ⁵ⁱ -H11	2.62(4)		

Tabelle 52: Ausgewählte Bindungslängen von **40** in Å. Die Atome mit hochgestellten Strichen (' bis ⁵) stammen aus fünf symmetrieäquivalenten Anionen, die das Imidazoliumion umgeben.

C14-N3-C8	122.4(2)	N1-C1-N2	107.4(2)
C1-N1-C2	108.6(2)	C1-N2-C4	124.8(2)
C2-H1-F6'	120.4(20)	C3-H2-N3'	168.5(21)
C5-H4-F10	143.1(25)	C5-H4-F4'''	133.0(24)
C4-H7-F5''	155.0(26)	C4-H7-N3''	136.9(25)
C6-H10-F8 ^{4'}	110.3(24)	C7-H11-F7 ^{5'}	144.5(28)
C7-H12-F8 ^{4'}	126.0(23)	C7-H13-F1	133.9(24)

Tabelle 53: Ausgewählte Bindungswinkel von **40** in °.

Ebenso wie in Verbindung **34** ist klar erkennbar, dass das Proton des BPFPA-H-Moleküls auf das Imidazolin übertragen wurde. Die C₆F₅-Ringe des entstandenen [BPFPA]-Anions sind erneuert nicht coplanar angeordnet, sondern unter einem interplanaren Winkel von 58.0° gegeneinander verkippt. Die Kristallstruktur wird wiederum über eine Reihe von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Allerdings bildet sich in Verbindung **40** keine Schichtstruktur, sondern ein dreidimensionales Netzwerk aus. Ein [EMMIM]-Kation ist hier von sechs kristallographisch unterschiedlichen [BPFPA]⁻-Anionen umgeben. Die Koordinationsumgebung eines solchen Kations ist in Abbildung 92 dargestellt.

**Abbildung 92:** Koordinationsumgebung eines [EMMIM]⁺-Kations in Verbindung **40**. Das Kation ist von sechs symmetrieäquivalenten Anionen umgeben. An Wasserstoffbrückenbindungen beteiligte Heteroatome sind als Kugeln hervorgehoben.

Da die 2-Position des Imidazolringes nun nicht mehr mit einem relativ aciden Proton, sondern mit einer Methylgruppe besetzt ist, kommt es in Verbindung **40** zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung des [BPFPA]-Stickstoffatoms zu einem der beiden verbleibenden Ringprotonen. Es ist hierbei zu bemerken, dass der Abstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Ringkohlenstoffatom mit 3.30 Å deutlich länger ist als in Verbindung **34** (2.12 Å) und die Wasserstoffbrückenbindung nicht mehr linear, sondern mit 168° leicht gewinkelt ist. Darüber hinaus bildet dieses Stickstoffatom eine weitere, jedoch deutlich längere Wasserstoffbrückenbindung zu einem Proton an einer 3-Methylgruppe eines anderen Imidazoliumkations aus. Neben den Wasserstoffbrückenbindungen des [BPFPA]-Stickstoffatoms existieren noch eine Reihe von Wasserstoffbrückenbindungen zu Fluoratomen des Anions. In Abbildung 93 sind wieder die Heteroatom-Wasserstoffabstände gegen die Winkel am Wasserstoffatom aufgetragen. Sie fallen alle in den Bereich $2.5 \text{ Å} \pm 0.2 \text{ Å}$ und $130^\circ \pm 30^\circ$.

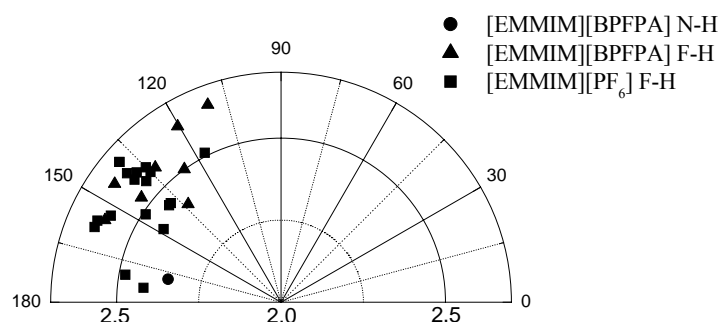


Abbildung 93: Auftragung der Heteroatom-H-Abstände (in Å) gegen die Heteroatom-H-C-Winkel (in °) in [EMMIM][BPFPA] und Referenzverbindung [EMMIM][PF₆].^[419]

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass es in Verbindung **40** weniger Wasserstoffbrückenbindungen gibt als in der entsprechenden Hexafluorophosphatverbindung.^[419] Darüber hinaus sind die Abstände zwischen den Protonen und den Fluoratomen bei Verbindung **40** im Mittel größer als bei der PF₆-Verbindung. Dies könnte eine Erklärung für den niedrigeren Schmelzpunkt des BPFPA-Salzes mit 103 °C verglichen mit dem Hexafluorophosphatsalz, welches bei 201 °C schmilzt, sein.

Für die 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumverbindungen **43** bis **45** wurden ebenfalls thermische Analysen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Kurven sind in Abbildung 94 und Abbildung 95 gezeigt.

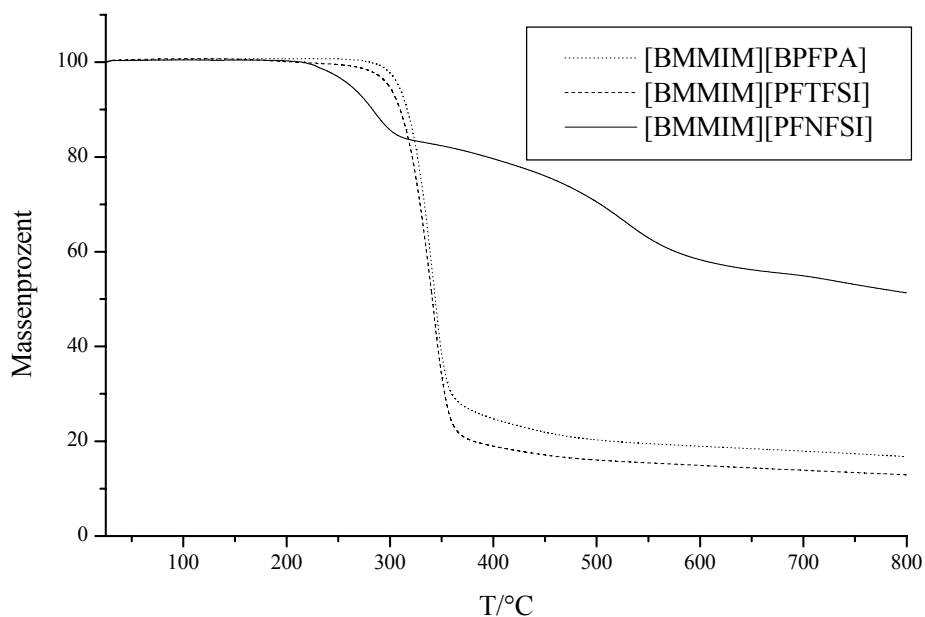


Abbildung 94: TGA-Kurven der Verbindungen **43** bis **45**.

Es zeigt sich wiederum, dass die [BPFPA]-Verbindung sich bei deutlich niedrigeren Temperaturen zersetzt, als die entsprechenden [PFTFSI]- und [PFNFSI]-Verbindungen. So zersetzt sich Verbindung **43** bereits bei 170 °C, während die thermische Zersetzung von **44** und **45** erst bei 280 °C bzw. 270 °C einsetzt.

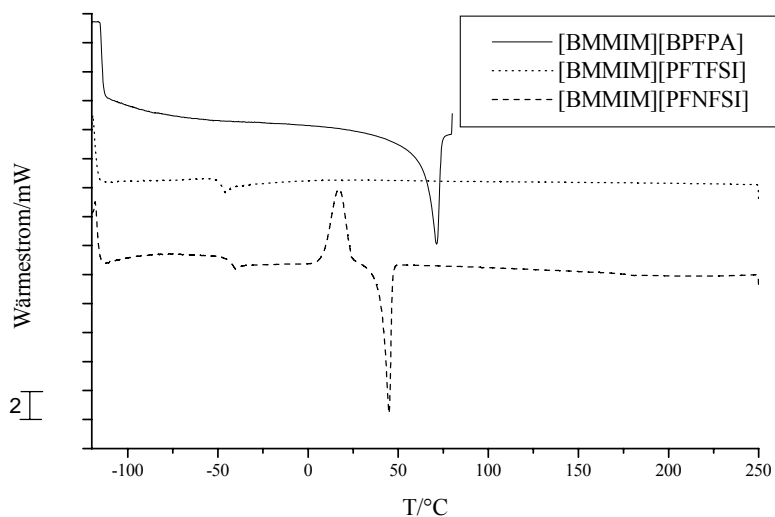


Abbildung 95: DSC-Kurven der Verbindungen **43** bis **45**.

Der Schmelzpunkt von Verbindung **43** beträgt 71 °C. Bei Verbindung **44** wird wie bei den [PFNFSI]-Verbindungen **39** und **42** lediglich einen Glasübergang bei -46 °C gefunden.

Bei Raumtemperatur ist die Verbindung flüssig, was bedeutet, dass der Erweichungspunkt unterhalb dieser Temperatur liegen muss. Bei Verbindung **45** wird ebenfalls einen Glasübergang bei $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet. Bei weiterem Erwärmen kommt es dann bei einer Temperatur von etwa $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem Kristallisationsprozess, welcher bei $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ direkt in den Schmelzprozess der Probe übergeht.

Es gelang durch Abkühlen einer etherischen Lösung von Verbindung **43** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Verbindung **43** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 96 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 54 und Tabelle 55 aufgeführt. Alle Protonenpositionen konnten wiederum in der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert werden.

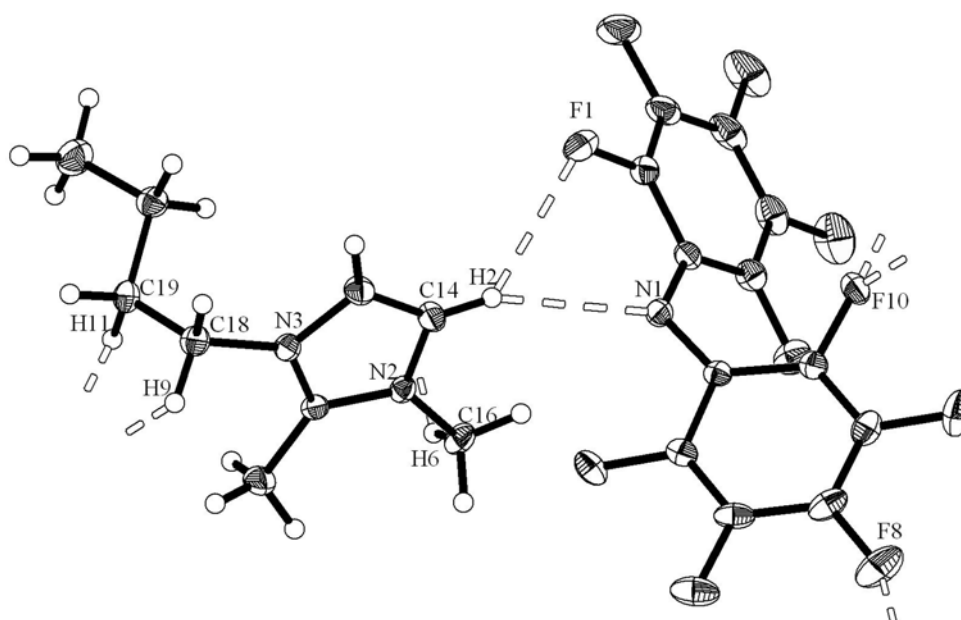


Abbildung 96: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **43**. Die Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die stabilisierenden Wasserstoffbrücken sind als weiße unterbrochene Linien abgebildet.

C1-N1	1.377(2)	C7-N1	1.359(2)
C13-N2	1.337(2)	C13-N3	1.332(2)
C14-H2	0.94(2)	C16-H6	0.99(2)
C18-H9	0.99(2)	C19-H11	1.04(2)
N1-H2	2.48(2)	F1-H2	2.64(2)
F8'-H6	2.47(2)	F10"-H9	2.65(2)
F10"-H11	2.59(2)		

Tabelle 54: Ausgewählte Bindungslängen von **43** in Å.

N1-C1-C2	118.6(1)	C11-C12-C7	124.3(1)
C13-N2-C14	109.5(1)	C14-H2-N1	157.0(14)

C14-H2-F1	137.8(13)	C16-H6-F8	111.4(12)
C18-H9-F10	123.5(12)	C19-H11-F10	110.5(12)

Tabelle 55: Ausgewählte Bindungswinkel von **43** in °.

Wie bei den vorangegangenen Strukturen ist das Proton des BPFPA-H auf das Imidazolin übertragen worden, und es hat sich das entsprechende [BMMIM]-Kation gebildet. Erneut sind die beiden C_6F_5 -Ringe nicht coplanar angeordnet, sondern schließen einen Winkel von 54.2° ein. Durch Wasserstoffbrückenbindungen der Protonen am [BMMIM]-Kation zum Stickstoffatom und verschiedenen Fluoratomen des [BPFPA]-Kations kommt es zur Ausbildung einer Schichtstruktur. Ein Ausschnitt aus einer Schicht ist in Abbildung 97 dargestellt.

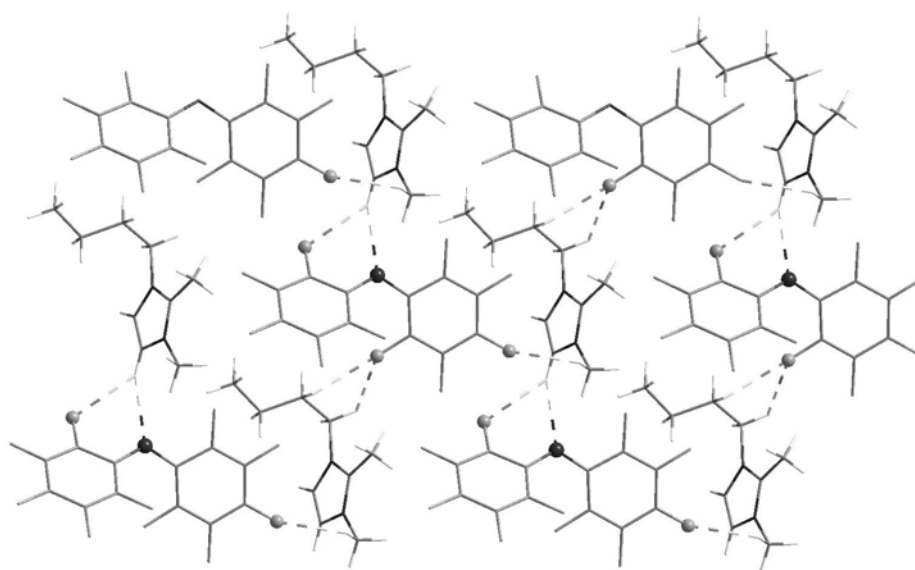


Abbildung 97: Darstellung einer Schicht von Verbindung **43**. An Wasserstoffbrückenbindungen beteiligte Heteroatome sind als Kugeln hervorgehoben.

Da die 2-Position des Imidazolrings durch eine Methylgruppe substituiert ist, bildet sich erneut eine Wasserstoffbrückenbindung vom [BPFPA]-Stickstoffatom zu einem der verbleibenden Ringwasserstoffatome. Diese Bindung ist jedoch deutlich schwächer als die N-H-C-Wasserstoffbrückenbindung von Verbindung **34**, was sich in einem relativ langen N-C-Abstand von 3.36 \AA widerspiegelt. Diese Wasserstoffbrückenbindung ist auch nicht linear, sondern mit 157° deutlich gewinkelt. Neben dieser existieren weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu den Fluoratomen des Anions. Abbildung 98 zeigt die Bindungsabstände in Abhängigkeit vom eingeschlossenen Winkel im Vergleich zur Referenzverbindung [BMMIM][PF₆].^[419]

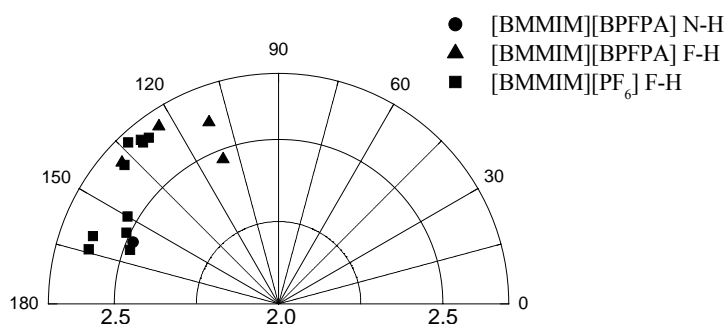


Abbildung 98: Auftragung der Heteroatom-H-Abstände (in Å) gegen die Heteroatom-H-C-Winkel (in °) in [BMMIM][BPFPA] und Referenzverbindung [BMMIM][PF₆].

Es zeigt sich hierbei, dass die Abstände zwischen den Protonen am Kation und den Fluoratomen am Anion in derselben Größenordnung liegen wie die der analogen PF₆-Verbindung. Allerdings werden in der Hexafluorophosphatverbindung mehr Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Daher ist es etwas verwunderlich, dass der Schmelzpunkt der [BPFPA]-Verbindung mit 70 °C um 30 °C über dem der PF₆-Verbindung (40 °C) liegt. Offensichtlich haben neben den elektrostatischen Effekten auch Packungseffekte einen signifikanten Einfluss auf die Lage des Schmelzpunktes.

Als drittes 1-Alkyl-3-methyl-2-metylenimidazolin wurde schließlich die *n*-Octyl substituierte Verbindung zur Darstellung von ILs eingesetzt. Die dabei erhaltenen ILs **46** bis **48** wurden wiederum mittels TGA und DSC untersucht. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 99 und Abbildung 100 dargestellt.

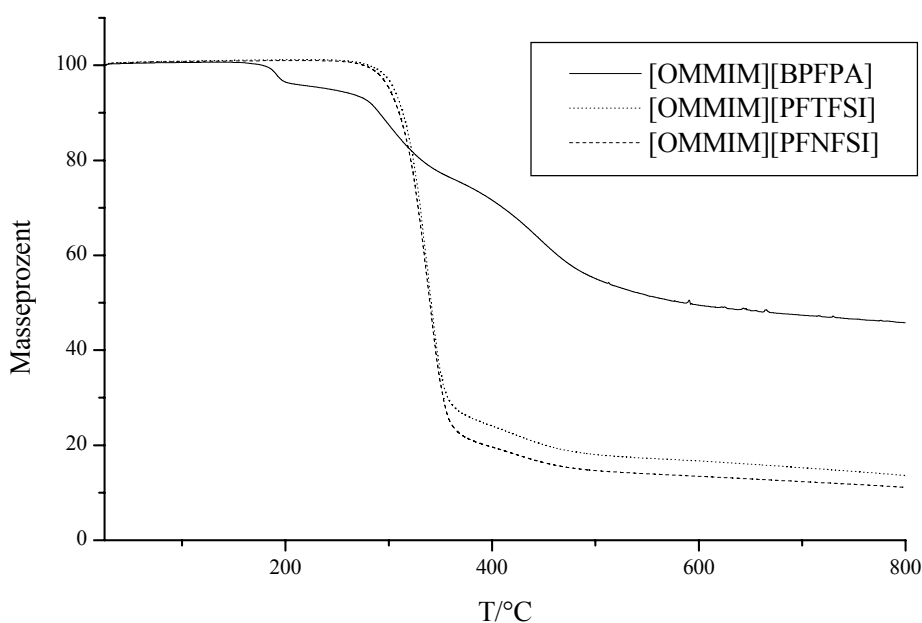


Abbildung 99: TGA-Kurven der Verbindungen **46** bis **48**.

Beim Blick auf die TGA-Kurven bietet sich das für die bereits vorgestellten ILs bekannte Bild. Während die BPFPA-Verbindung bereits bei 180 °C einen Massenverlust zeigt, bleiben die Verbindungen **21** und **22** bis zu Temperaturen von 280 °C stabil.

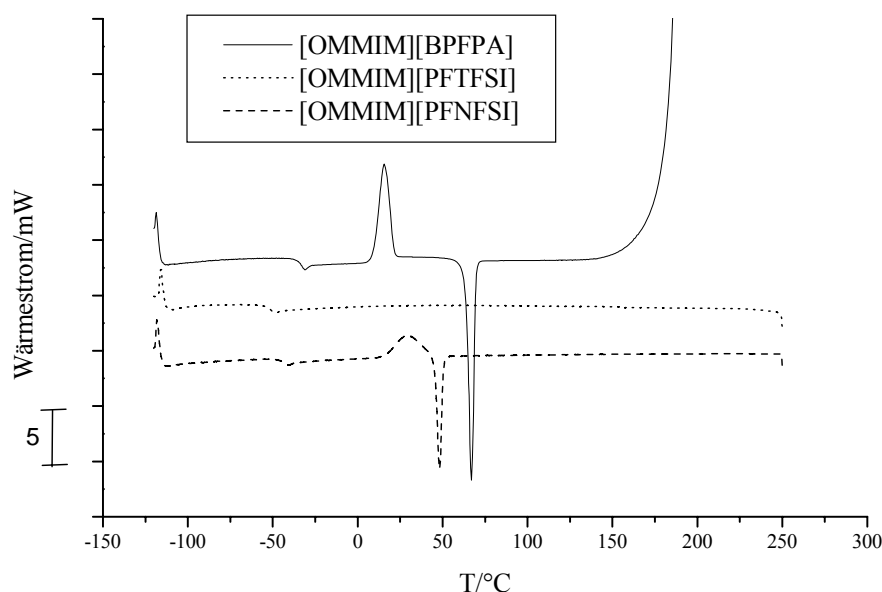


Abbildung 100: DSC-Kurven der Verbindungen **46** bis **48**.

Für die Verbindung [OMMIM][BPFPA] wird zunächst einen Glasübergang bei -35 °C gefunden, bevor es bei weiterem Erwärmen bei einer Temperatur von 16 °C zu einem Kristallisationsprozeß kommt. Bei weiterem Erwärmen wird bei einer Temperatur von 66 °C der Schmelzpunkt der Substanz detektiert, bevor bei 120 °C die exotherme Zersetzungsreaktion einsetzt. Für Verbindung **21** wird lediglich ein Glasübergang bei -50 °C detektiert. Es kann kein Kristallisations- oder Schmelzvorgang beobachtet werden. Dagegen findet man bei Verbindung **22** wieder das übliche Verhalten. Nach einem Glasübergang bei -43 °C kommt es bei einer Temperatur von 33 °C zu einem Kristallisationsprozeß, welcher dann unmittelbar in den Schmelzprozess übergeht. Der Schmelzpunkt wird bei 48 °C beobachtet.

Es lassen sich aus dem thermischen Verhalten der Verbindung eine Reihe von Ergebnissen zusammenfassen. Zunächst scheint die thermische Stabilität der ILs vornehmlich vom Anion abzuhängen. Während alle untersuchten ILs mit [BPFPA]-Anion bereits ab etwa 120 °C Zersetzungserscheinungen zeigten, waren alle ILs mit [PFTFSI]- und [PFNFSI]-Anionen bis zu Temperaturen von über 270 °C stabil. Dies ist in Tabelle 56 zusammengefasst.

	[BPFPA]	[PFTFSI]	[PFNFSI]
[EMMIM]	180	270	270
[BMMIM]	170	280	270
[OMMIM]	180	280	280

Tabelle 56: Zersetzungspunkte (in °C) der synthetisierten ILs auf Basis des 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumkations.

Die thermische Stabilität ist also nicht ausschließlich durch die Stabilität des C₆F₅-Ringes beschränkt. Es scheint vielmehr so zu sein, dass eine Delokalisierung der negativen Ladung durch Mesomerie mit einer Sulfonylgruppe sich günstig auf die thermische Stabilität auswirkt. So kann in den beiden Sulfonimidanionen die negative Ladung auf das Schwefel- und die beiden Sauerstoffatome verteilt werden. Dagegen erfolgt im Falle des BPFPA-Anions die Mesomeriestabilisierung durch instabilere Fluoratom-tragende Carbanionen. Der perfluorierte Ring scheint mit seinem -I und -M-Effekt eine eher untergeordnete Rolle bei der Ladungsstabilisierung zu spielen. Die Schmelz- bzw. Glaspunkte der 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazolium-ILs sind in Tabelle 57 aufgelistet.

	[BPFPA]	[PFTFSI]	[PFNFSI]
[EMMIM]	103	62	-29 *
[BMMIM]	71	-46 *	45
[OMMIM]	66	-50 *	48

Tabelle 57: Schmelz- bzw. Glaspunkte(*) (in °C) der synthetisierten ILs auf Basis des 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumkations.

Für das symmetrische [BPFPA]-Anion wird beim Übergang von der Ethyl- zur Butylseitenkette eine deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes beobachtet. Dies dürfte daran liegen, dass sich die Ionen durch die sperrigere Alkylkette nicht mehr so effektiv im Kristallgitter packen können. Daraus resultiert eine geringere Gitterenergie und ein niedrigerer Schmelzpunkt. Dagegen sind die Schmelzpunkte der Butyl- und Octylverbindung relativ ähnlich. Diese Ähnlichkeit in den Schmelzpunkten wird auch für die beiden Sulfonimidanionen beobachtet. Es scheint so zu sein, dass eine Verlängerung der Alkylketten von vier auf acht Kohlenstoffatome keine nennenswerte Verringerung der Gitterenergie zur Folge hat, beziehungsweise die schlechtere Packungsmöglichkeit durch van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkylketten miteinander ausgeglichen wird. Wird das thermische Verhalten der ILs der beiden Sulfonamide miteinander verglichen, so wird gefunden, dass im Falle des [PFTFSI]-Anions nur beim [EMMIM]-Kation eine Kristallisation mit anschließendem Schmelzvorgang beobachtet wird, während für die beiden längerkettig substituierten Kationen jeweils lediglich ein Glasübergang beobachtet wird. Beim [PFNFSI]-Anion verhält es sich genau umgekehrt. Hier wird beim kürzerkettigen Kation nur

ein Glasübergang gefunden, während bei den [BMMIM]- und [OMMIM]-ILs Kristallisations- und Schmelzprozesse beobachtet werden. Möglicherweise kann die längere Perfluorbutylseitenkette [PFNFSI]-Ions besser mit den langen Alkylketten wechselwirken, wodurch eine Stabilisierung des kristallinen Zustands erreicht wird. Dagegen scheinen die langen Alkylketten nicht ausreichend mit der CF₃-Gruppe in Wechselwirkung zu treten, um den kristallinen Zustand ausreichend stabilisieren zu können.

2.2.6. Neue ILs mit Triphenylmethylphosphonium- und Tributylmethylphosphoniumkation

Wie bereits in Kapitel 2.2.1. erwähnt lassen sich neben *N*-heterozyklischen Carbenen und *N,N*-Ketendiacetalen auch Phosphorylide als Vorläufersubstanzen verwenden. Durch Umsetzung von Triphenylmethylenphosphoran mit BPFPA-H wird die gewünschte Verbindung in guten Ausbeuten erhalten. Allerdings zeigt sich, dass die Verbindung sich bei 170 °C zersetzt, ohne vorher in den flüssigen Zustand überzugehen. Daher liegt es nahe, die starren Phenylreste durch flexible Alkylreste zu ersetzen. Durch Umsetzung von Tributylmethylenphosphoran mit den N-H-aciden Pentafluorphenylaminen bzw. -amiden werden die ILs [Bu₃PMe][BPFPA] **49**, [Bu₃PMe][PFTFSI] **50** und [Bu₃PMe][PFNFSI] **51** erhalten. Die Verbindungen konnten eindeutig über ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und CHN-Mikroanalyse charakterisiert werden. Darüber hinaus wurden auch für diese Verbindungen thermische Analysen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Kurven sind in Abbildung 101 und Abbildung 102 abgebildet.

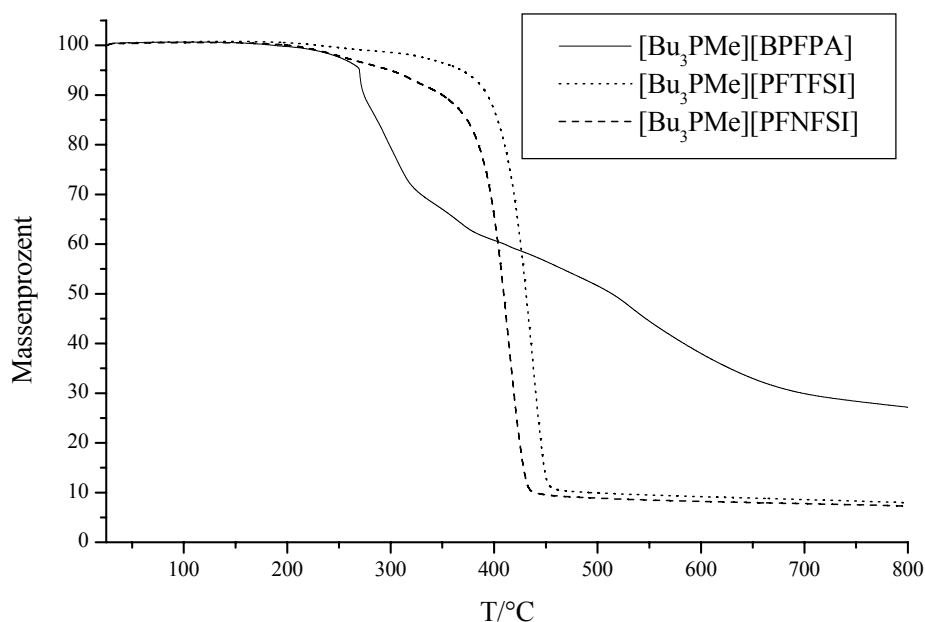


Abbildung 101: TGA-Kurven der Verbindungen **49** bis **51**.

Verglichen mit den Imidazoliumverbindungen zeigt sich bei der thermischen Stabilität ein leicht verändertes Bild. Wie auch bei den Imidazoliumverbindungen ist die [BPFPA]-Verbindung thermisch am instabilsten: sie zeigt ab 190 °C einen Massenverlust. Allerdings sind die Sulfonimidverbindungen nicht so stabil, wie ihre entsprechenden Imidazoliumverbindungen. Die [PFTFSI]-Verbindung zeigt einen Massenverlust ab 230 °C und die [PFNFSI]-Verbindung ab 200 °C.

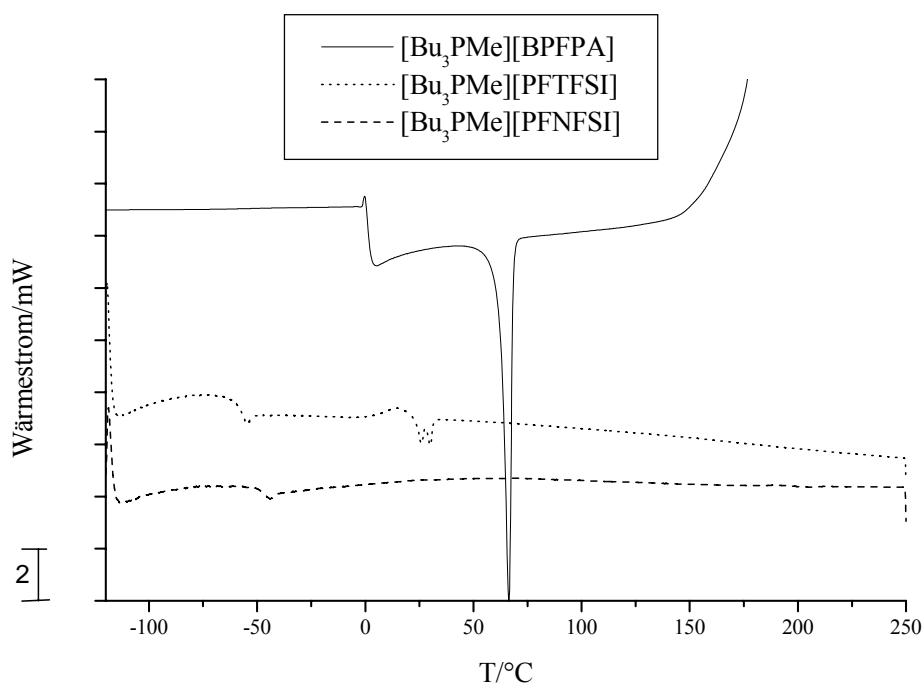


Abbildung 102: DSC-Kurven der Verbindungen **49** bis **51**.

Verbindung **49** zeigt beim Erwärmen zunächst einen Glasübergang bei $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevor die Substanz, ohne vorher einen Kristallisationsprozess zu zeigen, bei $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ schmilzt. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem optisch beobachteten Schmelzpunkt überein. Bei $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnt die exotherme Zersetzungsreaktion. Die [PFTFSI]-Verbindung zeigt bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ebenfalls einen Glasübergang. Hier führt weiteres Erwärmen aber zunächst bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem Kristallisationsprozeß, welcher direkt in den Schmelzprozeß übergeht. Der Schmelzpunkt wird bei $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ detektiert. Bei der [PFNFSI]-Verbindung wird lediglich ein Glaspunkt bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet. Da die Verbindung bei Raumtemperatur flüssig ist, muss dieser glasartige Zustand bereits unterhalb der Raumtemperatur erweichen und in den flüssigen Zustand übergehen.

2.2.7. Zusammenfassung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Synthese einer Reihe von ILs beschrieben. Hierzu wurde nicht die in der Literatur am weitesten verbreitete Salzmetatheseroute verwendet. Vielmehr wurden basische Kohlenstoffnucleophile direkt mit den N-H-aciden Verbindungen umgesetzt. Die Umsetzung der perfluorierten Amine und Amide mit *N*-heterozyklischen Carbenen, 2-Methylenimidazolin und Phosphoryliden liefert direkt die ILs in guten Ausbeuten. Die ILs mit dem [BMIM]-Kation wurden durch Messungen mit solvatochromen Farbstoffen untersucht. Beim Vergleich der neuen ILs mit Sulfonimidanionen mit dem bekannten [BTFSI]-Anion zeigt sich, dass die neuen Anionen ähnliche Polaritätsparameter wie die entsprechende [BTFSI]-IL besitzen. Daher ist auch ein ähnlich hydrophobes Verhalten für die neuen ILs zu erwarten. Das hydrophobe Verhalten der ILs wurde durch die Bestimmung der maximalen Wasseraufnahmefähigkeit untermauert. So nehmen die beiden neuen ILs maximal 2.8 Gewichts-% Wasser auf, was ungefähr der Wasseraufnahmefähigkeit der analogen PF_6 -Verbindung entspricht. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass das Kristallisationsvermögen der ILs sowohl von der Länge des Alkylreste am Imidazoliumkation als auch von der Länge des Perfluoralkylreste am Anion abhängt. Insgesamt wurden 18 neue ILs synthetisiert und charakterisiert.

Kapitel V

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Synthesen wurden, sofern nicht anders erwähnt, unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik^[423] durchgeführt. Das verwendete Argon (Reinheitsgrad 4.8, Fa. AIR LIQUIDE) wird von restlichen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren mit Hilfe einer mit P_4O_{10} - und einer mit SOLVONA™ befüllten Säule gereinigt. Die Vakuumapparatur war mit einer Drehschieberölpumpe (PFEIFFER DUO 010 M) und einem Druckmessgerät (VAP-5, Fa. VACUUBRAND) ausgestattet. Die benötigten Glasapparaturen wurden im Trockenschrank bei 160 °C gelagert, heiß zusammengesetzt und im Vakuum (10^{-2} mbar) abgekühlt. Anschließend wurden die Apparaturen mit Argon befüllt.

Das Abwiegen, die Probenvorbereitung für die analytische Charakterisierung sowie die Lagerung der feuchtigkeits- und/oder sauerstoffempfindlichen Stoffe erfolgte in Gloveboxen (Typ MB 150 BG-I, Fa. BRAUN, Lab Master 130, Fa. BRAUN) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Alle Lösungsmittel werden nach den Standard-Vorschriften getrocknet^[424] und zur Absolutierung in Absorptions-Säulen über Aluminiumoxid/Molsieb 3Å R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) gelagert. Die Trocknung der Verbindungen erfolgte, sofern nicht anders erwähnt, im Vakuum bei ca. 10^{-2} mbar.

1.1. Spektroskopische und analytische Methoden

1.1.1. Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

- BRUKER ARX 200: 1H (200.1 MHz), ^{13}C (50.3 MHz), ^{19}F (188.3 MHz), ^{31}P (81.0 MHz).
- BRUKER AC 300: 1H (300.1 MHz), ^{13}C (75.5 MHz).
- BRUKER ARX 300: 1H (300.1 MHz), ^{13}C (75.5 MHz), ^{19}F (282.4 MHz), ^{31}P (121.5 MHz).
- BRUKER AMX 400: 1H (400.1 MHz), ^{13}C (100.6 MHz), ^{19}F (376.4 MHz).

Die chemische Verschiebung bezieht sich auf die δ -Skala. Falls nicht extra vermerkt, werden die NMR-Spektren bei 298 K aufgenommen.

Zur Kalibrierung der 1H - und ^{13}C - Skalen dienen die Restprotonensignale der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel beziehungsweise deren Kohlenstoffresonanzen:

1H -NMR: C_6D_6 (7.15 ppm); d^8 -Toluol (2.03 ppm); D_3CCN (1.94 ppm); d^8 -THF (3.58 ppm); d^6 -DMSO (2.50 ppm).

^{13}C -NMR: C_6D_6 (128.0 ppm); d^8 -Toluol (20.4 ppm); D_3CCN (1.3 ppm); d^8 -THF (67.4 ppm); d^6 -DMSO (39.5 ppm).

Bei NMR-Experimenten an anderen Kernen (^{19}F , ^{31}P) werden entsprechende externe Standards verwendet: ^{19}F : CFCl_3 (0 ppm); ^{31}P : 85%ige wässrige H_3PO_4 -Lösung (0 ppm).

Alle Nicht- ^1H -NMR-Spektren wurden Breitband- ^1H -entkoppelt aufgenommen.

Die Multiplizität der Signale wird wie folgt bezeichnet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br = breites Signal, p = Pseudosignal.

Die Kopplungen zwischen Kernen X und Y mit Kernspin $\frac{1}{2}$ über n Bindungen werden durch die Kopplungskonstante $^nJ_{\text{XY}}$ beschrieben. Sofern die Kopplungskonstanten nicht signifikant von den üblichen Werten abweichen, werden C-H-Kopplungskonstanten nicht angegeben. Darüber hinaus wird auf eine Angabe der F-F-Kopplungskonstanten der Perfluoraryl-Reste verzichtet, da es sich bei den beobachteten Signalen lediglich um Pseudomultipletts handelt, welche durch Kopplungsphänomene höherer Ordnung zustande kommen. Daher können die Kopplungskonstanten zweier Atome ohnehin nicht ohne aufwendige Spektrensimulation miteinander korreliert werden. So liefern die *ortho*-Fluoratome Pseudodubletts und die *meta*- und *para*-Fluoratome jeweils Pseudotripletts. Die beobachtbaren Pseudo-Kopplungskonstanten liegen im Bereich zwischen 18 und 22 Hz.

1.1.2. Linienformanalyse

Die Linienformanalyse der temperaturabhängigen NMR-Spektren wurde mit Hilfe des Programms WinDyna durchgeführt. Zunächst wurden NMR-Spektren für einen möglichst großen Temperaturbereich aufgenommen. Dabei ist darauf zu, dass die tiefste Temperatur so gewählt wird, dass alle Signale getrennt erscheinen. Günstig ist ebenfalls eine große Zahl von Messungen im Bereich des Koaleszenzpunktes, da sich hier die Linienform bereits bei geringen Temperaturänderungen stark ändert. Die Verschiebungen der getrennten Signale werden in das WinDyna Programm übernommen. Anschließend wurden die Spektren für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten k berechnet und mit den gemessenen Spektren verglichen. Die dabei erhaltenen k-T-Wertepaare wurden in einem Eyring-Plot ($\log(k/T)$ gegen $1/T$) gegeneinander aufgetragen. Es ergibt sich dabei eine Gerade aus welcher mit Hilfe der Formel

$$\ln(k/T) = 10.32 - \frac{\Delta H^\ddagger}{19.13} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{19.13}$$

die sich aus der Theorie des aktivierten Komplexes ergibt, die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger bestimmt werden können. Mit diesen Werten lässt sich dann auch die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für verschiedene Temperaturen berechnen.

1.1.3. Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren von luft- und feuchtigkeitsstabiler Verbindungen wurden von Mitarbeitern der Serviceabteilung an einem BRUKER IFS 88-Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Pressling oder im Falle von Flüssigkeiten direkt zwischen KBr-Platten vermessen. Spektren der restlichen Verbindungen wurden an einem NICOLET 510 M Spektrometer aufgenommen. Die Probenvorbereitung als feine Nujolverreibung zwischen KBr-Platten erfolgte in der Glovebox. Die Absorptionsbanden werden als Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} angegeben. Die Charakteristik der Absorptionsbande wird durch entsprechende Abkürzungen wie folgt beschrieben:

w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong, br = broad.

1.1.4. Massenspektrometrie

EI-Massenspektren wurden an einem FINNIGAN MAT CH7-Spektrometer aufgenommen. Die Elektronenergie betrug 70 eV. Im Falle luftempfindlicher Substanzen wurden die Proben in einer Glovebox vorbereitet.

Die ESI-Massenspektren wurden an einem FINNIGAN TSQ 700-Spektrometer gemessen. Als Transportmittel wurde Acetonitril eingesetzt.

Die angegebenen m/z -Werte beziehen sich auf Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Es werden außer den M^+ -Ionen auch die wichtigsten Fragmente angegeben. Isotopenmuster stimmen mit denen berechneter Molekülionen bei natürlicher Isotopenhäufigkeit überein.

1.1.5. Elementaranalyse

Die chemische Zusammensetzung (CHN) wurde an einem CHN-Rapid-Analyzer Gerät (Fa. HERAEUS) durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent. Bei den erhaltenen Analysen der Metallverbindungen wurden oft zu niedrige Kohlenstoffwerte beobachtet, was vermutlich auf die Bildung von Metallcarbiden während des Verbrennungsprozesses zurückzuführen ist.

1.1.6. Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

Die optische Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in versiegelten Glaskapillaren mit Hilfe eines BÜCHI MP B-540-Geräts.

Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden an einem Gerät vom Typ METTLER Toledo TGA/SDTA 851^e unter einem konstanten Stickstoffstrom durchgeführt. Dabei wurden 8 bis 10 mg der Probe mittels einer integrierten Ultra-Mikro-Waage in einen 70 µl Aluminiumoxidgegel eingewogen.

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde an einem Gerät vom Typ METTLER Toledo DSC 821^e unter einem konstanten Stickstoffstrom gemessen. Zur Messung wurden 8 bis 12 mg der Probe in einen offenen 40 µl-Aluminiumtiegel eingewogen.

1.1.7. Kristallstrukturanalysen

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an Flächendetektorsystemen (Typ IPDS-I und IPDS-III, Fa. STOE) mit Standardgraphitmonochromator (Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm) am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Weitere Angaben zur Messung und zum Gang der Strukturlösung befinden sich im kristallographischen Anhang (Kapitel VI). Für die Abbildung der Molekülstrukturen wird das Programm DIAMOND 3.11^[425] verwendet, wobei thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit dargestellt sind.

1.2. Ausgangsverbindungen

Alle bei den Synthesen verwendeten Reagenzien wurden, wenn nicht näher beschrieben, von den Firmen SIGMA-ALDRICH, ACROS, oder MERCK bezogen und gegebenenfalls nach Literaturmethoden aufgereinigt.^[424]

Folgende anorganische und metallorganische Ausgangsverbindungen werden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl,^[426] $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$,^[427] $[\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ (Ln = Sc, Y, La, Ce, Sm, Lu),^[428] $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$,^[429] $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2]$ ^[428]

1.3. Darstellung von Verbindungen nach geringfügig modifizierten Literaturvorschriften

1.3.1. Darstellung von BPFPA-H^[430]

4.41 g (0.19 mol) Lithiumamid werden in etwa 50 ml THF suspendiert. Dazu gibt man mit einer Spritze 9.15 ml (14.75 g, 79.0 mmol) Hexafluorbenzol. Es wird eine braune Lösung

erhalten, die für 3 h unter Rückfluss gerührt wird. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung mit etwa 75 ml entionisiertem Wasser hydrolysiert und mit halbkonzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von fünf gebracht. Die organische Phase wird dreimal mit Diethylether an der Luft extrahiert und die Lösung anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und anschließender Trocknung am Hochvakuum erhält man einen braunen Feststoff. Dieser wird bei einer Ölbadtemperatur von ca. 120 °C bei $5 \cdot 10^{-2}$ mbar sublimiert, wodurch ein orangefarbenen Feststoff erhalten wird. Dieser wird in Heptan umkristallisiert. Der so erhaltene schwach orangefarbene Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 10.15 g (74%) des kristallinen Produkts.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 4.19$ (s, 1H, NH).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = -154.27$ (pdd, 4F, *o*-F), -163.06 (ptt, 2F, *p*-F), -163.33 (pt, 4F, *m*-F).

1.3.2. Darstellung von BINAf-H₂^[431]

Lithiumbis(trimethylsilyl)amid wird aus 7.5 ml (79.1 mmol) Hexamethyldisilazan in 50 ml THF und 23.0 ml ^{*n*}BuLi Lösung (1.6 M, 79.1 mmol) in Hexan generiert.

Zur erhaltenen Hexamethyldisilazylamid-Lösung wird eine Lösung von 2.27 g (17.6 mmol) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamin in 70 ml THF bei -78°C gegeben, wobei sich die Lösung gelb verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und anschließend wieder auf -78°C abgekühlt. Nach dem Abkühlen werden 2.29 ml (43.95 mmol) C_6F_6 innerhalb von 1-2 min zugesetzt, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene dunkle Reaktionsmischung wird mit 200 ml Wasser und 90 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird zweimal mit 60 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein brauner Feststoff zurück, der im Hochvakuum getrocknet wird. Das Rohprodukt wird über eine 40×5 cm Kieselgelsäule chromatografiert (Kieselgel MERCK 60, Eluent CH_2Cl_2 :*n*Hexan = 1:1). Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus heißem Heptan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 9.15 g (84%) eines hellgelben Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 166°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta/\text{ppm} = 4.86$ (br s, 2H, *NH*), 6.90 (d, 2H, C_{10}H_6), 7.04-7.21 (m, 4H, C_{10}H_6), 7.33 (d, 2H, C_{10}H_6), 7.72 (t, 4H, C_{10}H_6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta/\text{ppm} = 115.5$ (s, C_{10}H_6), 116.0 (s, C_{10}H_6), 124.6 (s, C_{10}H_6), 128.7 (s, C_{10}H_6), 130.0 (s, C_{10}H_6), 130.6 (s, C_{10}H_6), 133.8 (s, C_{10}H_6), zwei Signale der C_{10}H_6 -Gruppe sind durch C_6D_6 -Signale überdeckt.

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 188 MHz): $\delta/\text{ppm} = -163.59$ (pt, 4F, *m-F*), -161.51 (pt, 2F, *p-CF*), -148.22 (pd, 4F, *o-F*).

1.3.3. Darstellung von 1-Methyl-3-butylimidazoliumyliden^[432]

In einen 500 ml Kolben werden 18.55 g (0.11 mol) 1-Methyl-3-butylimidazoliumchlorid, 2.81 g (0.12 mol) Kaliumhydrid und 0.60 g (5.31 mmol) Kalium-*tert*-butanolat eingewogen. Zu dieser Mischung werden 250 ml THF gegeben, wobei sofort eine lebhafte Gasentwicklung einsetzt. Die erhaltene Suspension wird zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Kolben wird mit einem Schlenkrohr verbunden, welches mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Beim Erwärmen des Kolbens auf 120 °C destilliert das gewünschte Produkt in die gekühlte Vorlage über. Man erhält das Carben in Form eines farblosen Öls, welches sich bei Raumtemperatur schnell zersetzt und daher als Feststoff bei -80 °C gelagert wird.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 0.72$ (t, 3H, CH_2CH_3), 1.14 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.58 (q, 2H, NCH_2CH_2), 3.44 (s, 3H, NCH_3), 3.82 (t, 2H, NCH_2), 6.64 (pd, 2H, NCHCHN), 6.71 (s, 1H, N_2CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 13.7$ (CH_3), 19.9 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$), 34.0 (NCH_3), 37.5 (NCH_2CH_2), 50.4 (NCH_2), 119.1 (NCH), 119.8 (NCH), 215.1 (NCN).

1.3.4. Darstellung von Tributylmethylidenphosphoran^[433]

Eine Mischung aus 31.25 g (90.78 mmol) Tributylmethylphosphoniumiodid und 3.90 g (99.86 mmol) NaNH_2 wird mit 200 ml THF versetzt. Die erhaltene Mischung wird unter Rückfluss erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Dann werden alle bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird im Vakuum auf 100 °C erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile in einen mit Stickstoff gekühlten Kolben kondensiert. Die Destillation der so erhaltenen gelblichen Flüssigkeit unter

vermindertem Druck ($62\text{ }^{\circ}\text{C}/5\cdot 10^{-2}\text{ mbar}$) liefert 14.58 g (74%) des gewünschten Produktes als farblose Flüssigkeit.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = -0.19$ (br s, 2H, $\text{P}=\text{CH}_2$), 0.83 (t, 9H, CH_3), 1.15-1.62 (br m, 18H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta/\text{ppm} = 13.9$ (s, CH_3), 25.06 (br, CH_2CH_2), 28.5 ($^2J_{\text{C-P}} = 54.8\text{ Hz}$, PCH_2).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121 MHz): $\delta/\text{ppm} = 17.98\text{ ppm}$.

1.4. Darstellung der neuen Substanzen

1.4.1. Darstellung von $[\text{Na}(\text{BPFPA})]$ 1

Zu einer Suspension von 0.26 g (6.55 mmol) NaNH_2 in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 2.29 g (6.55 mmol) BPFPA-H in 5 ml Toluol gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung heiß über Celite filtriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Toluol extrahiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich farblose Kristalle der gewünschten Verbindung, die durch Dekantieren abgetrennt und im Vakuum getrocknet werden. Man erhält 2.15 g (2.58 mmol, 79%) $[\text{Na}(\text{BPFPA})]$ in Form eines farblosen Pulvers, welches sich bei $273\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzt.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{NNa}$, 371.11 g/mol) gefunden (berechnet): C: 43.05% (44.63%), H: 1.34% (0.97%), N: 3.36% (3.36%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 565(w), 652(w), 712(w), 802(w), 820(m), 968(s), 995(s), 1026 (s), 1124(m), 1196(m), 1494(s), 1518(s), 1591(w), 1618(w), 1651(w).

ESI-MS: Anion: 347.9 (100%).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282 MHz): $\delta/\text{ppm} = -183.20$ (m, 1F, *p*-F), -170.83 (pt, 2F, *m*-F), -161.19 (pdd, 2F, *o*-F).

1.4.2. Darstellung von $[\text{Na}_2(\text{THF})_4(\text{rac})\text{-BINAF}]$ 2

Zu einer Mischung von 1.31 g (2.13 mmol) *rac*-BINAF- H_2 und 0.10 g (4.26 mmol) Natriumhydrid werden mit einer Spritze 50 ml THF zugegeben, wobei es sofort zu einer lebhaften Gasentwicklung kommt. Die entstandene Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt,

bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung für einige Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 1.78 g (1.88 mmol) $[\text{Na}_2\text{BINAf}(\text{THF})_4]$ (88%) als gelben Feststoff der aus einem Gemisch aus Toluol und Hexan umkristallisiert werden kann, wobei man zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in der Zusammensetzung $[\text{Na}_2(\text{THF})_4(\text{rac})\text{-BINAf}]$ erhält.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_4$, 944.82 g/mol) gefunden (berechnet):
C: 59.22% (60.76%), H: 4.02% (4.67%), N: 2.95% (2.95%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): δ/ppm = 1.15 (m, 16 H, CH_2CH_2), 3.05 (m, 16 H, OCH_2), 6.85-7.00 (m, 4H, C_{10}H_6), 7.28-7.40 (m, 4H, C_{10}H_6), 7.50-7.65 (m, 4H, C_{10}H_6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): δ/ppm = 25.3 (CH_2CH_2), 67.7 (OCH_2) 119.8 (s, C_{10}H_6), 121.3 (s, C_{10}H_6), 121.4 (s, C_{10}H_6), 125.3 (s, C_{10}H_6), 126.8 (s, C_{10}H_6), 127.8 (s, C_{10}H_6), 128.3 (s, C_{10}H_6), 135.2 (s, C_{10}H_6), 151.4 (s, C_{10}H_6), ein Signal der C_{10}H_6 -Gruppe ist durch C_6D_6 -Signale überdeckt.

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 282 MHz): δ/ppm = -185.08 (m, 2F, *p*-F), -168.74 (br, 6F, *o*- und *m*-F), -155.50 (br, 2F, *o*-F).

1.4.3. Darstellung von $\text{F}_5\text{C}_6\text{NH}\text{SO}_2\text{CF}_3$ (PFTFSA) 3

Eine Lösung von 4.98 g (27.18 mmol) Natriumhexamethyldisilazid in 100 ml Diethylether wird auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 9.97 g (54.37 mmol) 2,3,4,5,6-Pentafluoranillin in 20 ml Diethylether versetzt. Die entstandene Reaktionsmischung wird auf 0°C erwärmt und bei dieser Temperatur für zwei Stunden gerührt. Dann wird eine vorgekühlte Lösung von 4.57 ml (27.18 mmol) Trifluorsulfonsäureanhydrid in 50 ml Diethylether langsam über eine Kanüle zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend mit 80 ml Wasser versetzt. Der pH-Wert der wässrigen Phase wird mittels halbkonzentrierter Salzsäure auf 5 bis 6 eingestellt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird bei $100^\circ\text{C}/1\cdot 10^{-2}$ mbar sublimiert, wobei man einen weißen Feststoff erhält, der über Schwefelsäure getrocknet, mit 50 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 5.40 g PFTFSA (63%) in Form eines farblosen Pulvers, das bei 168°C schmilzt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle

werden durch langsame Sublimation erhalten. Aus feuchter toluolischer Lösung können Kristalle der Zusammensetzung $[\text{H}_3\text{O}][\text{PFTFSI}]$ **4** gewonnen werden.

CHN-Analyse: ($\text{C}_7\text{HF}_8\text{NO}_2\text{S}$, 315.14 g/mol) gefunden (berechnet): C: 26.21% (26.68%), H: 0.57% (0.32%), N: 4.37% (4.44%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 631(m), 681(w), 895(s), 986(s), 1047(s), 1119(s), 1140 (w), 1159(w), 1180(s), 1205(s), 1287(s), 1317(m), 1502(m), 1520(m), 1649(w), 3219(br, N-H).

EI-MS: m/z = 315 (M^+ , 8%), 182 (HNC_6F_5^+ , 92%), 155 (C_5F_5^+ , 51%), 69 (CF_3^+ , 100%)

^1H -NMR (d^6 -DMSO, 300 MHz): δ/ppm = 7.09 (t, 1H, 1J = 50.7 Hz, NH).

^{19}F -NMR (d^6 -DMSO, 282 MHz): δ/ppm = -77.58 (s, 3F, CF_3), -150.42 (pd, 2F, *o*-F), -166.82 (pt, 1F, *m*-F), -168.21 (pt, 1F, *p*-F).

1.4.4. Darstellung von $\text{F}_5\text{C}_6\text{NHSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ (PFNFSA) **5**

Eine Lösung von 8.01 g (43.68 mmol) Natriumhexamethyldisilazid in 100 ml Diethylether wird auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 4.00 g (21.84 mmol) 2,3,4,5,6-Pentafluoranillin in 20 ml Diethylether versetzt. Die entstandene Reaktionsmischung wird auf 0°C erwärmt und bei dieser Temperatur für zwei Stunden gerührt. Dann wird eine vorgekühlte Lösung von 3.92 ml (21.84 mmol) $\text{FSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ in 50 ml Diethylether langsam über eine Kanüle zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend mit 80 ml Wasser versetzt. Der pH-Wert der wässrigen Phase wird mittels halbkonzentrierter Salzsäure auf 5 bis 6 eingestellt. Die Phasen werden getrennt und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird bei $100^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar sublimiert, wobei ein weißer Feststoff erhalten wird, der über Schwefelsäure getrocknet, mit 50 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 5.24 g PFNFSA (51%) als farblosen Feststoff, der bei 128°C schmilzt. Rekristallisation aus feuchtem Diethylether liefert zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{PBNSI}]_2\cdot\text{OEt}_2$ **6**.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{10}\text{HF}_{14}\text{NO}_2\text{S}$, 465.16 g/mol) gefunden (berechnet): C: 25.00% (25.82%), H: 0.83% (0.22%), N: 4.69% (3.01%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 625(m), 650(m), 681(w), 700(w), 735(m), 833(w), 893(s), 991(s), 1053(m), 1136(s), 1209(s), 1518(m), 1629(w), 3270(br, N-H).

EI-MS: $m/z = 465(M^+, 8\%), 232(M^{2+}, 8\%), 182 (HNC_6F_5^+, 100\%), 155 (C_5F_5^+, 30\%), 69 (CF_3^+, 52\%)$.

1H -NMR (DMSO- d^6 , 300 MHz): $\delta/ppm = 7.07$ (t, 1H, $^1J_{N-H} = 51.0$ Hz, NH).

^{19}F -NMR (DMSO- d^6 , 282 MHz): $\delta/ppm = -168.17$ (m, 1F, *p*-F), -166.79 (pt, 2F, *m*-F), -149.79 (pd, 2F, *o*-F), -125.76 (s, 2F, $-SO_2-CF_2$), -120.78 (s, 2F, $-CF_2-$), -114.10 (s, 2F, $-CF_2-CF_3$), -80.40 (t, 3F, CF_3).

1.4.5. Darstellung von $[Na(OEt_2)_4][Y(DFDPI)_4]$ 7

In einem Schlenkrohr werden 0.22 g (0.52 mmol) $[YCl_3(THF)_3]$ mit 0.78 g (2.09 mmol) Na(DFDPI) versetzt. Dann werden 20 ml THF hinzugefügt und erwärmt die Reaktionsmischung über Nacht unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Diethylether aufgenommen und filtriert, der Rückstand mit 5 ml Diethylether nachgewaschen. Das Filtrat wird bei $-30^\circ C$ gelagert und über Nacht bilden sich farblose, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Nachdem einige Kristalle zur Analyse entnommen wurden, wird der überstehende Diethylether dekantiert und die Kristalle mit Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.52 g $[Na(OEt_2)_4][Y(DFDPI)_4]$ (55%) als farblose Kristalle.

CHN-Analyse: ($C_{64}H_{40}F_{40}N_4NaO_4Y$, 1800.88 g/mol) gefunden (berechnet):
C: 41.47% (42.68%), H: 2.02% (2.24%), N: 3.16% (3.11%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 572(w), 825(m), 844(w), 949(s), 980(s), 1030(s), 1062(m), 1153(w), 1190(m), 1280(m), 1344(m), 1510(s), 1662(m).

ESI-MS: Anion: 348.0 (100%).

1H -NMR (d^8 -Toluol, 200 MHz): $\delta/ppm = 1.05$ (t, 24H, CH_3), 3.20 (q, 16H, CH_2).

^{13}C -NMR (d^8 -Toluol, 50 MHz): $\delta/ppm = 15.4$ (CH_3), 65.9 (CH_2).

^{19}F -NMR (d^8 -Toluol, 188 MHz): $\delta/ppm = -161.90$ (pt, 8 F, *p*-F), -158.16 (pt, 16 F, *m*-F), -149.49 (pd, 16 F, *o*-F).

1.4.6. Versuch zur Darstellung von $[Ph_3C][Y(DFDPI)_4]$ aus $[Na(OEt_2)_4][Y(DFDPI)_4]$

Zu einer Suspension von 0.27 g (0.15 mmol) $[Na(OEt_2)_4][Y(DFDPI)_4]$ in 5 ml Toluol wird unter Rühren eine Lösung von 0.04 g (0.15 mmol) Ph_3CCl in 5 ml Toluol gegeben. Es bildet sich sofort eine intensiv gelb gefärbte Lösung. Bei weiterem Rühren verschwindet die gelbe Farbe innerhalb von Minuten.

1.4.7. Darstellung von $[\text{Na}(\text{Y}(\text{DFDPI})_4)]$ 8

In einem Schlenkrohr werden 0.26 g (0.46 mmol) $[\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ und 0.64 g (1.84 mmol) BPFPA gemischt. Zu dieser Mischung werden 10 ml Toluol gegeben und die erhaltene Lösung wird für drei Stunden auf 65 °C erwärmt. Anschließend lässt man die Lösung wieder auf Raumtemperatur abkühlen. Dann gibt man 0.08 g (0.46 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ gelöst in 10 ml Toluol hinzu und rührt über Nacht bei 65 °C, wobei sich ein braunes Öl abscheidet. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum bei 65 °C entfernt, wobei ein weißer Schaum erhalten wird. Dieser wird in 15 ml Toluol aufgenommen und mit Ultraschall behandelt, wobei aus dem Schaum ein weißes Pulver entsteht. Das Pulver wird abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.58 g $\text{Na}[\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ (84%) in Form eines farblosen Pulvers. Umkristallisation aus siedendem Toluol liefert für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Na}(\eta^6\text{-Toluol})_2][\text{Y}(\text{DFDPI})_4]$.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{48}\text{F}_{40}\text{N}_4\text{NaY}$, 1504.39 g/mol) gefunden (berechnet): C: 39.02% (38.32%), H: 1.02% (0.00%), N: 3.69% (3.72%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 570(w), 643(w), 890(w), 982(m), 1029(s), 1181(w), 1495(m), 1521(s), 1596(w), 1619(w), 1663(w).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-Toluol}$, 300 MHz): keine Signale.

$^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-Toluol}$, 188 MHz): δ/ppm = -171.63 (br, 8 F, *p*-F), -166.40 (br, 16 F, *m*-F), -153.67 (pd, 16 F, *o*-F).

1.4.8. Versuch zur Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Y}(\text{DFDPI})_4]$ aus $\text{Na}[\text{Y}(\text{DFDPI})_4]$

a) Präparativer Maßstab:

Zu einer Suspension aus 0.32 g (0.21 mmol) $[\text{Na}[\text{Y}(\text{DFDPI})_4]]$ in 5 ml Toluol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.06 g (0.21 mmol) Ph_3CCl in 5 ml Toluol gegeben. Es entsteht unmittelbar eine intensiv gelb gefärbte Lösung und ein farbloser Feststoff. Es wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe der Lösung bestehen bleibt. Dann wird über Celite abfiltriert und eine goldgelbe Lösung wird erhalten. Beim Versuch die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abzuziehen färbt sich die Lösung dunkelgrün. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Produktgemisch. Überschichten der gelben Lösung eines zweiten Ansatzes mit Hexan und anschließendem Abkühlen auf -78 °C führt nicht zur Bildung eines isolierbaren Feststoffs.

b) NMR-Maßstab:

In der Glovebox werden in einem Präparateglas 32 mg $\text{Na}[\text{Y}(\text{DFDPA})_4]$ und 5 mg Ph_3CCl mit 0.6 ml CD_2Cl_2 versetzt. Die erhaltene Suspension wird über einen Spritzenfilter in ein NMR-Rohr filtriert und ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Auch hier wird im ^{19}F -NMR-Spektrum lediglich ein Produktgemisch beobachtet.

1.4.9. Versuch zur Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{Y}(\text{DFDPI})_4]$

a) Präparativer Maßstab:

In einem Schlenkrohr werden 0.45 g (0.30 mmol) $\text{Na}[\text{Y}(\text{DFDPI})_4]$ in 10 ml Toluol suspendiert. Dazu wird eine Lösung von 0.08 g (0.30 mmol) Ph_3CCl in 5 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung und ein farbloser Feststoff. Die erhaltene Reaktionsmischung wird filtriert und das Filtrat mit einer Lösung von 0.08 g (0.30 mmol) Cp_2ZrMe_2 in 5 ml Toluol versetzt, wobei augenblicklich die gelbe Farbe verschwindet. Versuche, die Substanz durch Überschichten oder Abdampfen der erhaltenen Lösung zu isolieren, waren nicht erfolgreich.

b) NMR-Maßstab:

Die bei dem Versuch zur Darstellung des Trityliumsalzes erhaltene Lösung wurde mit einer Lösung von 8 mg Cp_2ZrMe_2 in 0.5 ml CD_2Cl_2 versetzt. Von der erhaltenen farblosen Lösung wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ/ppm = -0.73 (s, 3H, $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+$), -0.41 (s, 6H, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$), 2.17 (s, 3H, Ph_3CCH_3), 6.10 (s, 10H, $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+$), 6.35 (s, 10H, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$), 7.09-7.38 (m, $\text{C}_{\text{arom.}}$).

1.4.10. Polymerisation von Ethylen mit *in situ* hergestelltem $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{Y}(\text{DFDPI})_4]$

In einem Schlenkrohr werden 77 mg (50 μmol) $\text{Na}[\text{Y}(\text{DFDPI})_4]$ mit 14 mg (50 μmol) Ph_3CCl gemischt und mit 8 ml Toluol versetzt. Die entstandene gelbe Suspension wird mittels eines Spritzenfilters in ein zweites Schlenkrohr filtriert. Das gelbe Filtrat wird mit einer Lösung von 13 mg (50 μmol) Cp_2ZrMe_2 in 2 ml Toluol versetzt. Die nun farblose Lösung wird in einen 1 l Kolben, der mit 500 ml Toluol gefüllt ist, eingespritzt. Anschließend wird über einen Zeitraum von einer Stunde durch ein Gaseinleitungsrohr trockenes Ethylen eingeleitet. Es

kommt zu einer Erwärmung des Kolbens und zur Bildung des Polymers, optisch erkennbar an der zunehmenden Viskosität der Lösung. Nach beendeter Einleitung wird der Kolbeninhalt mit 50 ml einer Lösung aus Salzsäure und Ethanol versetzt, um eventuell noch vorhandene Katalysatorreste zu zerstören. Das gebildete Polymer wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

1.4.11. Darstellung von $[(\text{BPFPA})_3\text{Y}(\text{THF})]$ 9

Methode A:

In einem Schlenkrohr werden 4.4 mg (1.10 mmol) Kaliumhydrid in 5 ml THF suspendiert. Anschließend wird eine Lösung aus 0.38 g (1.10 mmol) BPFPA-H in 10 ml THF zugetropft, wobei eine lebhafte Gasentwicklung einsetzt. Die erhaltene Mischung wird für zwei Stunden gerührt und anschließend zu einer Lösung von 0.23 g (0.55 mmol) $[\text{YCl}_3(\text{THF})_3]$ in 10 ml THF gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt worden sind, wird der Reaktionsrückstand in Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 0.37 g (0.29 mmol) (78% bezogen auf BPFPA-H) $[(\text{BPFPA})_3\text{Y}(\text{THF})]$ in Form eines farblosen Pulvers. Dieses Pulver zersetzt sich bei 132 °C, und der verbleibende Rest verflüssigt sich bei 160 °C. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch Abkühlen einer Lösung der Substanz in einem Gemisch aus Hexan und THF (3:1) bei -30 °C erhalten.

Methode B:

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 0.37 g (0.74 mmol) $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_3]$ in 15 ml Toluol wird eine vorgekühlte Lösung von 0.77 g (2.21 mmol) BPFPA-H in 15 ml Toluol gegeben. Die erhaltene farblose Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Man erhält 0.35 g (0.29 mmol) $[\text{Y}(\text{DPDPA})_3(\text{THF})]$ als farblosen Feststoff.

Methode C:

In ein Schlenkrohr werden $[\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ und BPFPA-H eingewogen. Dann werden mit einer Spritze 5 ml THF hinzugegeben, die erhaltene Lösung wird auf 60 °C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum

entfernt worden sind, wird der verbleibende Rückstand mit Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält $[(\text{BPFPA})_3\text{Y}(\text{THF})]$ als farblosen Feststoff.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{40}\text{H}_8\text{F}_{30}\text{N}_3\text{OY}$, 1205.38 g/mol) gefunden (berechnet): C: 39.55% (39.86%), H: 0.67% (1.72%), N: 3.46% (3.49%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 569(w), 598(w), 648(w), 826(m), 855(w), 951(m), 985(s), 1028(s), 1107(w), 1188(m), 1510(s), 1518(s), 1601(w), 1663(w).

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ/ppm = 1.09 (br s, 4H, CH_2CH_2), 3.53 (br s, 4H, OCH_2).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50 MHz): δ/ppm = 25.1 (CH_2CH_2), 71.1 (OCH_2).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282 MHz): δ/ppm = -166.59 (pt, 6F, *p*-F), -162.85 (pt, 12F, *m*-F), -154.04 (pd, 12F, *o*-F).

1.4.12. Darstellung von $[(\text{BPFPA})_3\text{Sm}(\text{THF})_2]$

Zu einer Lösung von 0.42 g (0.66 mmol) $[\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ in 5 ml THF wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.69 g (1.97 mmol) BPFPA-H in 10 ml THF gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.32 g (0.24 mmol) $[(\text{BPFPA})_3\text{Sm}(\text{THF})_2]$ (71%) in Form eines gelben Pulvers, welches sich bei 157 °C zersetzt, wobei der Rückstand sich bei 174 °C verflüssigt.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{44}\text{H}_{16}\text{F}_{30}\text{N}_3\text{OSm}$, 1322.94 g/mol) gefunden (berechnet): C: 38.51% (39.47%), H: 1.41% (1.20%), N: 3.23% (3.14%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 600(w), 654(w), 826(m), 947(m), 982(s), 1005(m), 1035(s), 1078(w), 1190(m), 1507(s), 1519(s), 1659(w).

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ/ppm = 1.55 (br s, 8H, CH_2CH_2), 4.76 (br s, 8H, OCH_2).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz): δ/ppm = 25.3 (CH_2CH_2), 74.8 (OCH_2).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 188 MHz): δ/ppm = -167.06 (pt, 6F, *p*-F), -163.05 (pt, 12F, *m*-F), -160.47 (br s, 12F, *o*-F).

1.4.13. Darstellung von $[(\text{BPFPA})_3\text{La}(\text{THF})_2]$ 10

Zu einer Lösung von 0.39 g (0.69 mmol) $[\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ in 5 ml THF wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.72 g (2.07 mmol) BPFPA-H in 10 ml THF gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit

Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.70 g (0.53 mmol) $[(\text{BPFPA})_3\text{La}(\text{THF})_2]$ (76%) in Form eines farblosen Pulvers, welches sich bei 161 °C zersetzt. Der verbleibende Rest verflüssigt sich bei 207 °C.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{44}\text{H}_{16}\text{F}_{30}\text{LaN}_3\text{O}$, 1311.49 g/mol) gefunden (berechnet): C: 38.15% (39.81%), H: 1.43% (1.21%), N: 3.28% (3.17%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 568(w), 591(w), 651(w), 821(m), 857(w), 859(w), 949(m), 972(s), 1010(s), 1028(s), 1173(w), 1192(m), 1490(s), 1505(s), 1519(s), 1623(w), 1648(w).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): δ/ppm = 1.01 (br s, 8H, CH_2CH_2), 3.37 (br s, 8H, OCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): δ/ppm = 25.1 (OCH_3), 70.0 (OCH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 282 MHz): δ/ppm = -168.61 (pt, 6F, *p*-F), -163.81 (pt, 12F, *m*-F), -153.63 (pd, 12F, *o*-F).

1.4.14. Darstellung von $[(\text{BPFPA})_3\text{Ce}(\text{THF})_2]$ 11

Zu einer Lösung von 0.21 g (0.34 mmol) $[\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ in 5 ml THF wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.36 g (1.03 mmol) BPFPA-H in 10 ml THF gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.32 g (0.24 mmol) $[(\text{BPFPA})_3\text{Ce}(\text{THF})_2]$ (71%) in Form eines farblosen Pulvers. Das Pulver zersetzt sich bei 127 °C, und der verbleibende Rest verflüssigt sich bei 175 °C.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{44}\text{H}_{16}\text{CeF}_{30}\text{N}_3\text{O}$, 1312.70 g/mol) gefunden (berechnet): C: 38.29% (39.77%), H: 1.79% (1.21%), N: 3.12% (3.16%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 569(w), 592(w), 652(w), 860(w), 949(m), 974(m), 1028(s), 1173(w), 1192(m), 1491(s), 1507(s), 1520(s), 1624(w), 1647(w).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): δ/ppm = 0.76 (br s, 8H, CH_2CH_2), 1.24 (br s, 8H, OCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): δ/ppm = 25.2 (OCH_2), 64.4 (OCH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 188 MHz): δ/ppm = -181.65 (br s, 12F, *o*-F), -168.55 (t, 6F, *p*-F), -165.07 (t, 12F, *m*-F).

1.4.15. Darstellung von [(BPFPA)₂Y(N(SiMe₃)₂)(DME)] 12

Zu einer Lösung von 0.99 g (1.73 mmol) [Y(N(SiMe₃)₂)₃] in 5 ml DME wird mittels einer Spritze eine Lösung von 1.21 g (3.46 mmol) BPFPA-H in 10 ml DME gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.63 g (1.57 mmol) [(BPFPA)₂Y(N(SiMe₃)₂)(DME)] (91%) in Form eines farblosen Pulvers.

CHN-Analyse: (C₃₄H₂₈F₂₀N₃O₂Si₂Y, 1035.66 g/mol) gefunden (berechnet): C: 38.70% (39.43%), H: 3.33% (2.73%), N: 3.67% (4.06%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 571(w), 596(w), 620(w), 665(w), 759(w), 783(m), 827(m), 850(m), 872(m), 914(s), 951(m), 978(s), 1026(s), 1096(m), 1189(m), 1510(s), 1590(w), 1627(w), 1651(w), 1661(w).

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ /ppm = 0.11 (s, 18H, SiCH₃), 2.48 (s, 4H, OCH₂), 2.80 (s, 6H, OCH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ /ppm = 4.6 (SiCH₃), 63.2 (OCH₃), 70.7 (OCH₂).

¹⁹F-NMR (C₆D₆, 188 MHz): δ /ppm = -168.86 (pt, 4F, *p*-F), -164.88 (pt, 8F, *m*-F), -152.25 (pd, 8F, *o*-F).

1.4.16. Darstellung von [(BPFPA)₂La(N(SiMe₃)₂)(DME)]13

Zu einer Lösung von 0.84 g (1.35 mmol) [La(N(SiMe₃)₂)₃] in 5 ml DME wird mittels einer Spritze eine Lösung von 1.21 g (2.71 mmol) BPFPA-H in 10 ml DME gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.89 g (0.82 mmol) [(BPFPA)₂La(N(SiMe₃)₂)(DME)] (60%) in Form eines farblosen Pulvers.

CHN-Analyse: (C₃₄H₂₈F₂₀LaN₃O₂Si₂, 1085.66 g/mol) gefunden (berechnet): C: 35.97% (37.62%), H: 2.49% (2.60%), N: 3.56% (3.87%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 567(w), 590(w), 611(w), 652(w), 664(w), 712(w), 735(w), 758(w), 775(m), 826(m), 845(m), 856(m), 868(m), 934(m), 947(m), 947(m), 974(m), 1024(s), 1042(s), 1101(w), 1196(m), 1250(m), 1429(w), 1487(s), 1507(s), 1597(w), 1624(w), 1649(w), 1659(w).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): δ/ppm = 0.08 (s, 18H, SiCH_3), 2.54 (s, 4H, OCH_2), 2.82 (s, 6H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz): δ/ppm = 3.5 (SiCH_3), 61.9 (OCH_3), 71.2 (OCH_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 188 MHz): δ/ppm = -170.30 (pt, 4F, *p*-F), -164.68 (pt, 8F, *m*-F), -153.72 (pd, 8F, *o*-F).

1.4.17. Darstellung von $[(\text{BPFPA})_2\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ 14

Zu einer Lösung von 1.04 g (1.67 mmol) $[\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ in 5 ml DME wird mittels einer Spritze eine Lösung von 1.16 g (3.34 mmol) BPFPA-H in 10 ml DME gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.26 g (1.16 mmol) $[(\text{BPFPA})_2\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ (70%) in Form eines farblosen Pulvers.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{CeF}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}_2$, 1086.87 g/mol) gefunden (berechnet): C: 36.47% (37.57%), H: 2.87% (2.60%), N: 3.97% (3.87%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 569(w), 592(w), 623(w), 652(w), 664(w), 758(w), 777(m), 826(m), 847(m), 868(m), 928(m), 939(m), 974(m), 1024(s), 1040(m), 1194(m), 1489(s), 1508(s), 1597(w), 1618(w), 1649(w).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): δ/ppm = 0.00 (br, 18H, SiCH_3), 7.32 (br, 4H, OCH_2), 14.43 (s, 6H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): keine Signale-auf Grund des Paramagnetismus des Ceratoms.

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 282 MHz): δ/ppm = -190.99 (br s, 8F, *o*-F), -171.05 (br s, 4F, *p*-F), -166.71 (br s, 8F, *m*-F).

1.4.18. Darstellung von $[(\text{BPFPA})_2\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ 15

Zu einer Lösung von 0.41 g (0.66 mmol) $[\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ in 5 ml DME wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.46 g (1.31 mmol) BPFPA in 10 ml DME gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.26 g (0.26 mmol) $[(\text{BPFPA})_2\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ (40%) in Form eines hellgelben Pulvers.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{F}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sm}$, 1097.11 g/mol) gefunden (berechnet): C: 35.37% (37.22%), H: 2.80% (2.57%), N: 3.23% (3.83%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 569(w), 594(w), 617(w), 652(w), 781(w), 826(m), 849(m), 918(m), 928(w), 949(w), 978(s), 1024(s), 1101(w), 1192(m), 1304(w), 1489(s), 1510(s), 1518(s), 1597(w), 1626(w), 1649(w), 1660(w).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): δ/ppm = -0.94 (s, 18H, SiCH_3), 3.34 (br, 4H, OCH_2), 6.00 (s, 6H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): keine Signale-auf Grund des Paramagnetismus des Samariumatoms.

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 282 MHz): δ/ppm = -169.43 (pt, 4F, *p*-F), -164.75 (br, 8F, *m*-F), -156.46 (br, 8F, *o*-F).

1.4.19. Darstellung von [(R)-(BINAF)Sc(N(SiMe₃)₂)(DME)] 16

Zu einer Lösung von 0.21 g (0.40 mmol) $[\text{Sc}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ in 5 ml DME wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.25 g (0.40 mmol) (R)-BINAF- H_2 in 5 ml DME gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird zweimal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.09 g (0.09 mmol) [(R)-(BINAF)Sc(N(SiMe₃)₂)(DME)] (23%) in Form eines farblosen Pulvers, das sich bei 215 °C zersetzt.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{F}_{10}\text{N}_3\text{O}_2\text{ScSi}_2$, 909.91 g/mol) gefunden (berechnet): C: 53.86% (55.44%), H: 3.70% (4.43%), N: 4.09% (4.62%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 572(w), 585(w), 629(w), 732(w), 882(m), 923(w), 958(w), 1035(s), 1096(m), 1151(w), 1212(w), 1495(s), 1509(s), 1571(w), 1595(w), 1618(w), 1649(w).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): δ/ppm = 0.07 (s, 18H, SiCH_3), 2.38 (s, 4H, OCH_2), 2.58 (s, 6H, OCH_3), 6.88 - 7.78 (m, 12H, $H_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz): δ/ppm = 5.6 (SiCH_3), 30.2 (OCH_3), 70.58 (OCH_2), 115.6, 115.9, 116.1, 124.6, 125.1, 129.1, 130.1, 130.6 ($C_{\text{arom.}}$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 188 MHz): δ/ppm = -178.32 (pt, 1F, *p*-F), -175.2 (pt, 1F, *p*-F), -166.47 (pt, 2F, *m*-F), -165.88 (pd, 1F, *m*-F), -153.21 (pd, 1F, *o*-F), -151.64 (pd, 1F, *o*-F).

^{19}F -NMR (d^8 -Toluol, 376 MHz, 240 K): $\delta/\text{ppm} = -178.09$ (pt, 1F, *p*-F), -175.95 (pt, 1F, *p*-F), -168.60 (pt, 1F, *m*-F), -168.36 (pd, 1F, *m*-F), -163.07 (pt, 1F, *m*-F), -161.60 (pt, 1F, *m*-F), -153.93 (pd, 1F, *o*-F), -153.24 (pd, 1F, *o*-F), -152.64 (pd, 1F, *o*-F), -150.97 (pd, 1F, *o*-F).

1.4.20. Darstellung von [(R)-(BINAF)Y(N(SiMe₃)₂)(DME)] 17

Zu einer Lösung von 0.62 g (1.08 mmol) $[\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ in 10 ml DME wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.67 g (1.08 mmol) (R)-BINAF-H₂ in 10 ml DME gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.77 g (0.81 mmol) [(BINAF)Y(N(SiMe₃)₂)(DME)] (75%) in Form eines hellgelben Pulvers, welches sich bei 241 °C zersetzt. Umkristallisieren aus Benzol liefert zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung [(R)-(BINAF)Y(N(SiMe₃)₂)(DME)]·C₆H₆.

CHN-Analyse: (C₄₂H₄₀F₁₀N₃O₂Si₂Y · 0.5 C₆H₆, 992.92 g/mol) gefunden (berechnet): C: 54.05% (54.44%), H: 4.38% (4.37%), N: 3.95% (4.23%); (C₄₂H₄₀F₁₀N₃O₂Si₂Y, 953.86 g/mol) gefunden (berechnet): C: 51.23% (52.89%), H: 3.91% (4.23%), N: 4.04% (4.41%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 573(w), 583(w), 619(w), 629(w), 649(w), 669(w), 729(m), 756(m), 756(m), 783(m), 810(m), 825(m), 848(m), 873(m), 924(m), 991(s), 1037(s), 1070(w), 1113(w), 1174(w), 1152(w), 1163(w), 1188(w), 1211(w), 1240(m), 1281(w), 1302(m), 1337(w), 1489(s), 1512(s), 1593 (m), 1615(w), 1655(m).

^1H -NMR (C₆D₆, 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 0.04$ (s, 18H, SiCH₃), 2.29 (d, 2H, OCH₂), 2.59 (br d, 8H, OCH₂ und OCH₃), 6.90 ppm bis 7.10 (m, 4H, *H*_{arom.}), 7.25 ppm bis 7.80 (m, 8H, *H*_{arom.}).

^1H -NMR (d^8 -THF, 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 0.05$ (s, 18H, SiCH₃), 3.27 (s, 4H, OCH₂), 3.45 (s, 6H, OCH₃), 6.85 (d, 2H, *H*_{arom.}), 7.06 (t, 2H, *H*_{arom.}), 7.19 (t, 2H, *H*_{arom.}), 7.38 (d, 2H, *H*_{arom.}), 7.74 (d, 2H, *H*_{arom.}), 7.82 (d, 2H, *H*_{arom.}).

^{13}C -NMR (C₆D₆, 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 4.8$ (SiCH₃), 63.2 (OCH₃), 70.4 (OCH₂), 124.9, 125.0, 127.2, 127.4, 130.3, 130.8, 131.6, 134.9, 142.6, 145.6 (*C*_{arom.}).

^{13}C -NMR (d^8 -THF, 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 5.51$ (SiCH₃), 58.9 (OCH₃), 72.7 (OCH₂), 124.7, 125.2, 126.9, 127.2, 128.1, 128.2, 129.4, 131.5, 135.6, 146.2 (*C*_{arom.}).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 188 MHz): $\delta/\text{ppm} = -179.33$ (m, 1F, *p*-F), -178.71 (m, 1F, *p*-F), -167.22 (br s, 2F, *m*-F), -163.00 (br s, 2F, *m*-F), -153.72 (br s, 4F, *o*-F).

^{19}F -NMR ($\text{d}^8\text{-THF}$, 282 MHz): $\delta/\text{ppm} = -181.02$ (s, 2F, *p*-F), -166.96 (s, 4F, *m*-F), -152.26 (s, 4F, *o*-F).

^{19}F -NMR (Toluol- d^8 , 376 MHz, 240 K): $\delta/\text{ppm} = -180.08$ (pt, 1F, *p*-F), -179.69 (pt, 1F, *p*-F), -169.51 (pt, 1F, *m*-F), -169.08 (pd, 1F, *m*-F), -163.56 (pt, 1F, *m*-F), -162.94 (pt, 1F, *m*-F), -158.10 (pd, 1F, *o*-F), -157.32 (pd, 1F, *o*-F), -154.16 (pd, 1F, *o*-F), -153.57 (pd, 1F, *o*-F).

1.4.21. Darstellung von [(R)-(BINAF)La(N(SiMe₃)₂)(DME)] 18

Zu einer Lösung von 0.39 g (0.63 mmol) $[\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ in 10 ml DME wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.39 g (0.63 mmol) (R)-BINAF- H_2 in 10 ml DME gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.38 g (0.38 mmol) [(R)-(BINAF)La(N(SiMe₃)₂)(DME)] (60%) in Form eines hellgelben Pulvers, das sich bei 218 °C zersetzt.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{F}_{10}\text{LaN}_3\text{O}_2\text{Si}_2$, 1003.86 g/mol) gefunden (berechnet): C: 48.79% (50.25%), H: 3.56% (4.02%), N: 3.97% (4.19%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 573(w), 582(w), 609(w), 666(w), 688(w), 756(m), 861(m), 910(w), 956(m), 991(m), 1033(m), 1048(m), 1098(m), 1156(w), 1210(w), 1247(m), 1492(s), 1508(s), 1561(w), 1594(w), 1614(w), 1650(w).

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 0.00$ (s, 18H, SiCH_3), 2.25 (d, 2H, OCH_2), 2.55 (d, 2H, OCH_2), 2.67 (s, 6H, OCH_3), 6.95 - 7.10 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.28 - 7.77 (m, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 3.9$ (SiCH_3), 58.5 (OCH_3), 61.8 (OCH_3), 70.9 (OCH_2), 122.7, 123.3, 124.6, 125.07, 125.7, 129.9, 131.3, 131.7, 134.8, 135.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 188 MHz): $\delta/\text{ppm} = -182.08$ (t, 1F, *p*-F), -181.00 (t, 1F, *p*-F), -169.92 (br s, 2F, *m*-F), -166.11 (br s, 2F, *m*-F), -156.85 (br s, 4F, *o*-F).

^{19}F -NMR (Toluol- d^8 , 376 MHz, 240 K): $\delta/\text{ppm} = -178.32$ (m, 1F, *p*-F), -177.82 (m, 1F, *p*-F), -168.07 (pt, 1F, *m*-F), -167.88 (pd, 1F, *m*-F), -163.27 (pt, 1F, *m*-F), -162.96 (pt, 1F, *m*-F), -157.06 (pd, 2F, *o*-F), -151.43 (pd, 1F, *o*-F), -151.00 (pd, 1F, *o*-F).

1.4.22. Darstellung von [(R)-(BINAF)Ce(N(SiMe₃)₂)(DME)] 19

Zu einer Lösung von 0.62 g (1.01 mmol) [Ce(N(SiMe₃)₂)₃] in 5 ml DME wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.62 g (1.01 mmol) (R)-BINAF-H₂ in 10 ml DME gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.84 g (0.84 mmol) [(R)-(BINAF)Ce(N(SiMe₃)₂)(DME)] (83%) in Form eines hellgelben Pulvers. Die Zersetzungstemperatur beträgt 175 °C.

CHN-Analyse: (C₄₂H₄₀CeF₁₀N₃O₂Si₂, 1005.07 g/mol) gefunden (berechnet): C: 48.19% (49.28%), H: 3.51% (2.67%), N: 3.81% (4.31%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 573(w), 583(w), 611(w), 665(w), 687(w), 756(m), 777(w), 812(m), 828(m), 847(m), 860(m), 870(w), 909(w), 943(s), 991(s), 1032(m), 1047(m), 1101(w), 1154(w), 1244(m), 1491(s), 1507(s), 1560(w), 1593(w), 1614(w), 1614(w), 1649(w).

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ /ppm = -0.32 (br, 18H, SiCH₃), 1.32 (s, 2H, H_{arom.}), 1.99 (s, 2H, H_{arom.}), 2.36 (br, 6H, OCH₃), 3.37 (s, 2H, H_{arom.}), 6.01 (s, 2H, H_{arom.}), 7.47 (s, 2H, H_{arom.}), 7.88 (s, 2H, H_{arom.}), 8.66 (s, 2H, H_{arom.}), 11.91 (s, 2H, H_{arom.}).

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ /ppm = 119.8, 120.8, 121.0, 122.1, 128.7, 129.1, 130.6, 132.1, 146.0 (C_{arom.}). Die Resonanzen der Trimethylsilylgruppen und des DME's werden nicht beobachtet.

¹³C-NMR (d⁸-THF, 75 MHz): δ /ppm = 7.89 (SiCH₃), 58.6 (OCH₃), 71.6 (OCH₂), 123.9, 125.7, 126.8, 128.2, 128.7, 130.6, 131.1, 134.6, 140.1, 142.7 (C_{arom.}).

¹⁹F-NMR (C₆D₆, 282 MHz): δ /ppm = -179.84 (pt, 1F, *p*-F), -173.27 (pt, 1F, *p*-F), -171.09 (br s, 2F, *m*-F), -164.23 (br s, 2F, *m*-F), -154.80 (br s, 1F, *o*-F), -146.32 (br s, 1F, *o*-F). Die beiden übrigen Fluoratome werden wegen der paramagnetischen Verbreiterung, welche durch das Ceratom hervorgerufen wird, nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (d⁸-THF, 282 MHz): δ /ppm = -182.63 (pt, 2F, *p*-F), -168.98 (br, 4F, *m*-F). Die *ortho*-Fluoratome wurden auf Grund der paramagnetischen Verbreiterung, hervorgerufen durch das Ceratom, nicht beobachtet.

1.4.23. Darstellung von [(R)-(BINAF)Sm(N(SiMe₃)₂)(DME)] 20

Zu einer Lösung von 0.63 g (1.00 mmol) [Sm(N(SiMe₃)₂)₃] in 5 ml DME wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.61 g (1.00 mmol) (R)-BINAF-H₂ in 10 ml DME gegeben. Die

erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.93 g (0.91 mmol) [(R)-(BINAf)Sm(N(SiMe₃)₂)(DME)] (91%) in Form eines gelben Pulvers, das sich bei 192 °C zersetzt.

CHN-Analyse: (C₄₂H₄₀F₁₀N₃O₂Si₂Sm, 1015.31 g/mol) gefunden (berechnet): C: 48.36% (49.69%), H: 4.37% (3.97%), N: 3.98% (4.14%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 615(w), 756(m), 781(w), 809(m), 828(w), 848(w), 860(m), 912(w), 934(m), 991(m), 1032(m), 1048(m), 1101(w), 1154(w), 1209(w), 1244(m), 1340(w), 1491(s), 1510(s), 1593(w), 1616(w), 1649(w).

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ /ppm = 5.98 (s, 6H, OCH₃), 6.33 (d, 2H, *H*_{arom.}), 6.56 (d, 1H, *H*_{arom.}), 7.71 (br, 4H, OCH₂), 8.53 (d, 1H, *H*_{arom.}), 8.83 (d, 2H, *H*_{arom.}), 9.56 (d, 2H, *H*_{arom.}), 9.68 (d, 2H, *H*_{arom.}), 12.60 (d, 2H, *H*_{arom.}).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz): δ /ppm = 2.6 (SiCH₃), 30.2 (OCH₃), 63.5 (OCH₂), 119.8, 120.8, 121.0, 122.1, 128.7, 129.1, 130.6, 132.1, 146.0 (*C*_{arom.}).

¹⁹F-NMR (C₆D₆, 188 MHz): δ /ppm = -179.19 (pt, 1F, *p*-F), -178.52 (pt, 1F, *p*-F), -171.0 - -160.50 (br, 4F, *m*-F und 2F, *o*-F), -152.05 (br, 2F, *o*-F).

¹⁹F-NMR (d⁸-Toluol, 376 MHz, 240 K): δ /ppm = -178.59 (pt, 1F, *p*-F), -177.88 (pt, 1F, *p*-F), -170.41 (br s, 1F, *o*-F), -168.94 (pd, 1F, *m*-F), -167.31 (pd, 1F, *m*-F), -162.94 (pt, 1F, *m*-F), -162.15 (pt, 1F, *m*-F), -157.72 (br, 1F, *o*-F), -150.87 (pd, 1F, *o*-F), -150.36 (pd, 1F, *o*-F).

1.4.24. Darstellung von [(R)-(BINAf)Lu(N(SiMe₃)₂)(DME)] 21

Zu einer Lösung von 0.70 g (1.07 mmol) [Lu(N(SiMe₃)₂)₃] in 10 ml DME wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.66 g (1.07 mmol) (R)-BINAf-H₂ in 10 ml DME gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.90 g (0.86 mmol) [(R)-(BINAf)Lu(N(SiMe₃)₂)(DME)] (81%) in Form eines farblosen Pulvers. Die Substanz zersetzt sich bei 188 °C.

CHN-Analyse: (C₄₂H₄₀F₁₀LuN₃O₂Si₂, 1039.92 g/mol) gefunden (berechnet): C: 47.68% (48.51%), H: 3.03% (3.88%), N: 3.45% (4.04%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 571(w), 621(w), 754(m), 808(m), 917(m), 992(s), 1034(s), 1071(w), 1143(w), 1211(w), 1243(m), 1278(m), 1301(w), 1358(w), 1487(s), 1514(s), 1571(w), 1595(w), 1619(w), 1655(w).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): δ/ppm = 0.07 (s, 18H, SiCH_3), 2.28 (s, 4H, OCH_2), 2.58 (s, 6H, OCH_3), 6.88 ppm bis 7.10 (m, 4H, $H_{\text{arom.}}$), 7.28 (d, 2H, $H_{\text{arom.}}$), 7.52 ppm bis 7.77 (m, 6H, $H_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz): δ/ppm = 5.3 (SiCH_3), 63.6 (OCH_3), 70.5 (OCH_2), 124.9, 125.0, 126.9, 127.1, 127.5, 128.7, 130.0, 130.8, 131.6, 134.7, 134.8 ($C_{\text{arom.}}$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 188 MHz): δ/ppm = -180.83 (pt, 1F, *p*-F), -180.35 (pt, 1F, *p*-F), -170.30 (br s, 2F, *m*-F), -166.20 (br s, 2F, *m*-F), -158.72 (br s, 2F, *o*-F), -154.04 (br s, 2F, *o*-F).

$^{19}\text{F-NMR}$ (d^8 -Toluol, 376 MHz, 240 K): δ/ppm = -179.37 (m, 1F, *p*-F), -178.60 (m, 1F, *p*-F), -168.78 (pt, 1F, *m*-F), -168.42 (pd, 1F, *m*-F), -162.68 (pt, 1F, *m*-F), -161.73 (pt, 1F, *m*-F), -157.71 (pd, 1F, *o*-F), -156.41 (pd, 1F, *o*-F), -153.57 (pd, 1F, *o*-F), -152.83 (pd, 1F, *o*-F).

1.4.25. Darstellung von [(R)-(BINAf)Y(N(SiMe₃)₂)(THF)] 22

Zu einer Lösung von 0.30 g (0.53 mmol) $[\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ in 5 ml THF wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.32 g (0.53 mmol) (R)-BINAf-H₂ in 10 ml THF gegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.35 g (0.36 mmol) [(R)-(BINAf)Y(N(SiMe₃)₂)(THF)] (67%) in Form eines cremefarbenen Pulvers, welches sich bei 225 °C zersetzt. Umkristallisieren aus Benzol liefert zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung [(R)-(BINAf)Y(N(SiMe₃)₂)(THF)]·2 C₆H₆.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{F}_{10}\text{N}_3\text{OSi}_2\text{Y}$, 935.84 g/mol) gefunden (berechnet): C: 52.79% (53.90%), H: 3.24% (4.09%), N: 4.23% (4.49%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 570(w), 584(w), 619(w), 667(w), 754(m), 814(s), 831(m), 847(m), 873(m), 912(w), 953(m), 993(s), 1034(s), 1070(m), 1159(w), 1244(m), 1337(w), 1350(w), 1493(s), 1510(s), 1561(w), 1593(w), 1616(w), 1651(w).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): δ/ppm = 0.04 (s, 18H, SiCH_3), 0.84 (br, 4H, CH_2CH_2), 3.04 (s, 4H, OCH_2), 6.85 bis 7.80 (br m, 12H, $H_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): δ/ppm = 3.7 (SiCH_3), 24.8 (CH_2CH_2), 70.9 (OCH_2), 124.9, 126.0, 130.6, 131.1, 135.0 ($C_{\text{arom.}}$).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282 MHz): $\delta/\text{ppm} = -176.28$ (br s, 1F, *p*-F), -173.27 (br s, 1F, *p*-F), -164.78 (br s, 2F, *m*-F), -164.15 (br s, 2F, *m*-F), -152.73 (br s, 2F, *o*-F), -152.10 (br s, 2F, *o*-F).

^{19}F -NMR (Toluol- d^8 , 376 MHz, 240 K): $\delta/\text{ppm} = -175.81$ (pt, 1F, *p*-F), -173.04 (pt, 1F, *p*-F), -166.83 (pt, 1F, *m*-F), -166.00 (pd, 1F, *m*-F), -162.25 (pt, 1F, *m*-F), -161.31 (pt, 1F, *m*-F), -154.79 (pd, 1F, *o*-F), -154.41 (pd, 1F, *o*-F), -150.80 (pd, 1F, *o*-F), -148.93 (pd, 1F, *o*-F).

1.4.26. Darstellung von $[(\text{BINAF})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})] \mathbf{23}$

Eine Lösung von 0.37 g (0.75 mmol) $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_3]$ in 20 ml Toluol wird auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.46 g (0.75 mmol) BINAF- H_2 in 10 ml Toluol gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur, werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.48 g (0.51 mmol) $[(\text{BINAF})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2]$ (68%) in Form eines hellbraunen Pulvers.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{SiY}$, 934.78 g/mol) gefunden (berechnet):
C: 56.17% (56.54%), H: 4.07(4.21%), N: 3.05% (3.00%).

^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta/\text{ppm} = -0.52$ (br, 2H, CH_2SiMe_3), 0.33 (s, 9H, SiCH_3), 1.23 (br, 8H, CH_2CH_2), 3.01 (s, 4H, OCH_2), 6.85 - 7.80 (br m, 12H, $H_{\text{arom.}}$).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta/\text{ppm} = 4.0$ (SiCH_3), 24.8 (CH_2CH_2), 70.3 (OCH_2), 122.7, 124.5, 124.6, 126.2, 127.3, 128.3, 129.5, 130.3, 135.0, 145.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 188 MHz): $\delta/\text{ppm} = -177.80$ (m, 2F, *p*-F), -165.33 (br, 4F, *m*-F), -152.83 (br, 4F, *o*-F).

1.4.27. Darstellung von $[\text{Ca}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_2] \mathbf{24}$

In einen 250 ml Kolben werden zunächst *ca.* 100 ml flüssigen Ammoniaks unter Trockeneiskühlung einkondensiert. Dazu gibt man 0.04 g (1.05 mmol) Calcium, welches sich sofort unter Blaufärbung löst. Es wird weitere 30 min bei -78°C gerührt und anschließend eine Lösung von 0.73 g (2.10 mmol) BPFPA-H in 80 ml THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann über Nacht gerührt. Die erhaltene blassgelbe Lösung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert, wobei man 0.26 g $[\text{Ca}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_2]$ in Form eines farblosen Pulvers erhält, das sich bei 167°C zersetzt. Umkristallisation aus Hexan liefert für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{CaF}_{10}\text{N}_2\text{O}$, 474.32 g/mol) gefunden (berechnet): C: 41.92% (43.65%), H: 1.77% (1.83%), N: 2.96% (3.18%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 565(w), 588(w), 601(w), 613(w), 648(w), 721(w), 754(w), 881(w), 972(m), 1007(m), 1022(m), 1072(w), 1140(w), 1154(w), 1175(w), 1200(w), 1254(m), 1503(s), 1561(w), 1587(m), 1641(w).

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ/ppm = 0.97 (m, 8 H, CH_2CH_2), 3.19 (t, 8 H, OCH_2).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50 MHz): δ/ppm = 25.0 (CH_2CH_2), 69.0 (OCH_2).

^{19}F -NMR (D_3CCN , 282 MHz): δ/ppm = -175.41 (pt, 4F, *p*-F), -166.06 (pt, 8F, *m*-F), -160.81 (pd, 8F, *o*-F).

1.4.28. Darstellung von $[\text{Ba}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_4]$ 25

In einen 250 ml Kolben werden zunächst *ca.* 100 ml flüssigen Ammoniaks unter Trockeneiskühlung einkondensiert. Dazu gibt man 0.6 g (4.37 mmol) Barium, welches sich sofort unter Blaufärbung löst. Es wird weitere 30 min bei -78°C gerührt und anschließend eine Lösung von 1.39 g (3.98 mmol) BPFPA-H in 100 ml THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend über Nacht gerührt. Die erhaltene dunkle Lösung wird filtriert, und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert, wobei man 0.90 g $[\text{Ba}(\text{BPFPA})_2(\text{THF})_4]$ in Form eines hellgrauen Pulvers erhält, welches bei 114°C Zersetzung zeigt. Umkristallisation aus Hexan liefert für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{BaF}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$, 787.89 g/mol) gefunden (berechnet): C: 41.42% (42.82%), H: 2.31% (2.87%), N: 2.88% (2.50%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 568(m), 586(w), 648(m), 664(w), 710(m), 820(m), 839(w), 872(m), 943(m), 978(s), 1005(s), 1024(s), 1067(m), 1155(w), 1190(m), 1198(m), 1304(m), 1348(w), 1424(w), 1514(s), 1589(w), 1618(w), 1643(w).

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ/ppm = 1.09 (m, 8 H, CH_2CH_2), 3.18 (m, 8 H, OCH_2).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50 MHz): δ/ppm = 25.1 (CH_2CH_2), 68.0 (OCH_2).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 188 MHz): δ/ppm = -176.98 (br, 4F, *p*-F), -166.69 (pt, 8F, *m*-F), -158.50 (pd, 8F, *o*-F).

1.4.29. Darstellung von [Eu(BPFPA)₂(THF)₄] 26

In einem 250 ml Kolben werden zunächst *ca.* 100 ml flüssigen Ammoniaks unter Trockeneiskühlung einkondensiert. Dazu werden 0.6 g (4.37 mmol) Europiumpulver gegeben, welches sich sofort unter Blaufärbung löst. Es wird weitere 30 min bei -78 °C gerührt und dann eine Lösung von 1.39 g (3.98 mmol) BPFPA-H in 100 ml THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend über Nacht gerührt. Die erhaltene dunkle Lösung wird filtriert, und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert, wobei man 0.90 g [Eu(BPFPA)₂(THF)₄] in Form eines farblosen Pulvers erhält, das sich bei 85 °C zersetzt. Umkristallisieren aus Hexan liefert für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung [Eu(BPFPA)₂(THF)₄·0.5 C₆H₁₄].

CHN-Analyse: (C₂₈H₃₂EuF₁₀N₂O₄, 802.52 g/mol) gefunden (berechnet):
C: 41.09% (42.27%), H: 2.42% (2.84%), N: 2.91% (2.46%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 563(m), 586(w), 648(w), 710(w), 822(m), 878(m), 945(w), 970(m), 1022(s), 1072(w), 1198(m), 1507(s), 1539(w), 1559(w), 1647(w).

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ /ppm = 1.09 (m, 8 H, CH₂CH₂), 3.18 (m, 8 H, OCH₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ /ppm = 25.1 (CH₂CH₂), 68.0 (OCH₂).

¹⁹F-NMR (C₆D₆, 188 MHz): δ /ppm = -176.98 (pt, 4F, *p*-F), -166.69 (pt, 8F, *m*-F), -158.50 (pd, 8F, *o*-F).

1.4.30. Darstellung von [Li(BPFPA)] 27

In einem Schlenkrohr werden 0.97 g (2.77 mmol) BPFPA in 20 ml Toluol unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung werden mittels einer Spritze eine Lösung aus 0.47 g (2.77 mmol) LiN(SiMe₃)₂ in 10 ml Toluol gegeben. Die entstehende Suspension wird über Nacht bei 80 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.54 g [Li(BPFPA)] (55%) in Form eines farblosen Pulvers, das sich optisch bei 247 °C zersetzt. Aus einer gesättigten toluolischen Lösung werden bei -30 °C zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten.

CHN-Analyse: (C₁₂F₁₀LiN, 355.06 g/mol) gefunden (berechnet): C: 40.19% (40.56%), H: 0.71% (0.00%), N: 4.04% (3.94%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 570(w), 722(w), 823(w), 964(w), 999(m), 1031(s), 1179(w), 1266(w), 1305(w), 1520(s).

ESI-MS: Anion: 348.0 (100%)

$^1\text{H-NMR}$ (d^6 -DMSO, 300 MHz): keine Signale.

$^{19}\text{F-NMR}$ (d^6 -DMSO, 282 MHz): δ/ppm = -185.73 (m, 2F, *p*-F), -170.10 (pt, 4F, *m*-F), -160.63 (pd, 4F, *o*-F).

1.4.31. Darstellung von [Li(PFTFSI)] 28

In einem Schlenkrohr werden 0.49 g (1.54 mmol) PFTFSA in 20 ml Toluol unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung werden mittels einer Spritze eine Lösung aus 0.25 g (1.54 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml Toluol gegeben. Die entstehende Suspension wird über Nacht bei 80 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wäscht den Rückstand mit Hexan und trocknet im Vakuum. Man erhält 0.44 g [Li(PFTFSI)] (88%) in Form eines farblosen Pulvers, welches bei 320 °C schmilzt.

CHN-Analyse: ($\text{C}_7\text{F}_8\text{LiNO}_2\text{S}$, 321.07 g/mol) gefunden (berechnet): C: 25.41% (26.17%), H: 0.39% (0.00%), N: 4.82% (4.36%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 556(w), 608(w), 722(w), 801(w), 909(m), 988(s), 1049(s), 1123(s), 1203(s), 1262(m), 1332(m), 1507(s).

ESI-MS: Anion: 314.0 (100%)

$^1\text{H-NMR}$ (d^6 -DMSO, 300 MHz): keine Signale.

$^{19}\text{F-NMR}$ (d^6 -DMSO, 282 MHz): δ/ppm = -168.24 (pt, 1F, *p*-F), -166.78 (pt, 2F, *m*-F), -146.09 (d, 2F, *o*-F), -77.52 ppm(t, 3F, CF_3).

1.4.32. Darstellung von [Li(PFNFSI)] 29

In einem Schlenkrohr werden 1.11 g (2.38 mmol) PFNFSA in 20 ml Toluol unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung gibt man mittels einer Spritze eine Lösung aus 0.40 g (2.38 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml Toluol. Die entstehende Suspension wird über Nacht bei 80 °C gerührt. Anschließend entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum, wäscht den Rückstand mit Hexan und trocknet im Vakuum. Man erhält 0.99 g [Li(PFNFSI)] (88%) in Form eines farblosen Pulvers. Umkristallisation aus THF bei -30 °C liefert farblose Kristalle der

Verbindung [Li(PFNFSI)(THF)₂] **30**, die zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung geeignet waren.

CHN-Analyse: (C₁₀F₁₄LiNO₂S, 471.09 g/mol) gefunden (berechnet): C: 24.40% (25.48%), H: 0.38% (0.00%), N: 2.63% (2.97%). (C₁₀F₁₄LiNO₂S · 2C₄H₈O, 615.31 g/mol): gefunden (berechnet): C: 34.42% (35.14%), H: 2.94% (2.62%), N: 2.40% (2.28%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 501(w), 593(m), 722(w), 784(w), 901(m), 989 (s), 1056(s), 1136(s), 1060(s), 1211(s), 1310(s), 1518(s)

ESI-MS: Anion: 464.0 (100%)

¹H-NMR (d⁶-DMSO, 300 MHz): keine Signale.

¹⁹F-NMR (d⁶-DMSO, 282 MHz): δ /ppm = -168.22 (t, 1 F, *p*-F), -166.78 (pt, 2F, *m*-F), -149.77 (pd, 2 F, *o*-F), -125.75 (s, 2F, SO₂CF₂), -120.76 (t, 2F, SO₂CF₂CF₂), -114.12 (t, 2F, F₃CCF₂), -80.35 (t, 3F, CF₃).

1.4.33. Darstellung von 1-Methyl-3-ethyl-2-methylenimidazolin **31**

In einen 250 ml Kolben werden 5.96 g (37.1 mmol) 1-Methyl-3-butyylimidazoliumchlorid, 1.06 g (40.0 mmol) Kaliumhydrid und 0.22 g (2.0 mmol) Kalium-*tert*-butanolat eingewogen. Diese Mischung wird mit 100 ml THF versetzt, wobei sofort eine lebhafte Gasentwicklung einsetzt. Die entstandene Suspension wird für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Kolben wird mit einem Schlenkrohr verbunden, welches mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Beim Erwärmen des Reaktionskolbens auf 120 °C destilliert das gewünschte Produkt in die gekühlte Vorlage ab. Man erhält das Produkt in Form eines farblosen Öls, welches sich bei Raumtemperatur schnell zersetzt und daher als Feststoff bei -80 °C gelagert wird. Man erhält auf diese Weise etwa 3.1 g 1-Methyl-3-ethyl-2-methylenimidazolin (67%).

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ /ppm = 0.92 (t, 3H, CH₂CH₃), 2.55 (s, 3H, NCH₃), 2.64 (s, 2H, CH₂), 3.00 (t, 2H, NCH₂), 5.58 (pd, 2H, NCHCHN).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz): δ /ppm = 12.6 (CH₃), 32.4 (N-CH₃), 39.8 (C=CH₂), 40.4 (N-CH₂-), 110.9 (NCH), 113.3 (NCH), 151.8 (NCN).

1.4.34. Darstellung von 1-Methyl-3-butyl-2-methylenimidazolin 32

In einen 250 ml Kolben werden 9.43 g (50.0 mmol) 1-Methyl-3-butyylimidazoliumchlorid, 2.20 g (55.0 mmol) Kaliumhydrid und 0.28 g (2.5 mmol) Kalium-*tert*-butanolat gemischt. Zu dieser Mischung werden 100 ml THF hinzugefügt, wobei sofort eine lebhafte Gasentwicklung einsetzt. Die entstandene Suspension wird zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Kolben wird mit einem Schlenkrohr verbunden, welches mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Beim Erwärmen des Reaktionskolbens auf 120 °C destilliert das gewünschte Produkt in die gekühlte Vorlage ab. Man erhält das Produkt in Form eines farblosen Öls, welches sich bei Raumtemperatur schnell zersetzt und daher als Feststoff bei -80 °C gelagert wird. Man erhält etwa 6.2 g 1-Methyl-3-butyl-2-methylenimidazolin (82%).

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ /ppm = 0.92 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.30 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.60 (q, 2H, NCH₂CH₂), 2.74 (s, 3H, NCH₃), 2.83 (s, 2H, C=CH₂), 3.22 (t, 2H, N-CH₂), 5.77 (pd, 2H, NCHCHN).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz): δ /ppm = 13.9 (CH₃), 20.2 (N(CH₂)₂CH₂), 29.7 (NCH₂CH₂), 32.5 (NCH₃), 39.8 (C=CH₂), 45.8 (NCH₂), 112.1 (NCH), 113.1 (NCH), 152.0 (NCN).

1.4.35. Darstellung von 1-Methyl-3-octyl-2-methylenimidazolin 33

In einen 250 ml Kolben werden 7.00 g (24.0 mmol) 1-Methyl-3-butyylimidazoliumchlorid, 1.04 g (26.0 mmol) Kaliumhydrid und 0.14 g (1.2 mmol) Kalium-*tert*-butanolat eingewogen. Zu dieser Mischung werden 100 ml THF gegeben, wobei sofort eine lebhafte Gasentwicklung einsetzt. Die entstandene Suspension wird für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Kolben wird mit einem Schlenkrohr verbunden, welches mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Beim Erwärmen des Reaktionskolbens auf 120 °C destilliert das gewünschte Produkt in die gekühlte Vorlage ab. Man erhält das Produkt in Form eines farblosen Öls, welches sich bei Raumtemperatur schnell zersetzt und daher als Feststoff bei -80 °C gelagert wird. Es werden etwa 3.0 g (14.4 mmol) 1-Methyl-3-octyl-2-methylenimidazolin (60%) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ /ppm = 0.89 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.15-1.26 (br, 10H, 5·CH₂), 1.51 (q, 2H, NCH₂-CH₂), 2.56 (s, 3H, N-CH₃), 2.86 (s, 2H, C=CH₂), 3.10 (t, 2H, N-CH₂), 5.52 (s, 1H, NCH), 5.63 (s, 1H, NCH).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz): δ/ppm = 14.3 (s, CH_2CH_3), 23.0, 27.2, 27.8, 29.6, 30.1, 32.2 (Methylidengruppen des Octylrestes), 32.6 (NCH_3), 46.3 (NCH_2), 57.8 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 113.5 (NCH), 121.8 (NCH).

1.4.36. Darstellung von [$^i\text{Pr}_2\text{IM}$][BPFPA] 34

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.52 g (1.49 mmol) BPFPA in 20 ml Diethylether werden mit einer Spritze 0.25 ml (1.49 mmol) 1,3-Diisopropylimidazoliumyliden gegeben. Die Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 20 ml Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhält 0.64 g (86%) des gewünschten Produkts in Form eines farblosen Feststoffes, der bei 109°C schmilzt. Umkristallisieren aus Diethylether liefert zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{F}_{10}\text{N}_3$, 501.37 g/mol) gefunden (berechnet): C: 50.14% (50.31%), H: 3.43% (3.42%), N: 8.72% (8.38%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 556(w), 812(w), 883(w), 935(w), 967(m), 1017(m), 1263(w), 1303(m), 1596(w), 1636(w).

^1H -NMR (D_3CCN , 300 MHz): δ/ppm = 0.83 (d, 12H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.90 (m, 2H, NCH), 5.85 (s, 2H, NCHCHN), 9.40 (s, 1H, NCHN).

^{13}C -NMR (D_3CCN , 50 MHz): δ/ppm = 21.9 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 52.8 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 118.4 (NCHCHN), 138.0 (NCN).

^{19}F -NMR (D_3CCN , 282 MHz): δ/ppm = -183.35 (pt, 2F, *p*-F), -169.80 (pt, 4F, *m*-F), -160.94 (pd, 4F, *o*-F).

1.4.37. Darstellung von [$^i\text{Pr}_2\text{IM}$][PFTFSI] 35

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.38 g (1.21 mmol) PFTFSA in 20 ml Diethylether werden mit einer Spritze 0.18 ml (1.21 mmol) 1,3-Diisopropylimidazoliumyliden gegeben. Die Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei ein dunkelbraunes Öl zurückbleibt. Dieses wird in Acetonitril aufgenommen, mit Aktivkohle versetzt und 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird über neutrales Aluminiumoxid filtriert und das Acetonitril im Vakuum entfernt. Man erhält 0.18 g (32%) des gewünschten Produkts in Form eines hellgelben Feststoffes, der bei 80°C schmilzt.

CHN-Analyse: ($C_{16}H_{17}F_8N_3O_2S$, 467.38 g/mol) gefunden (berechnet): C: 41.97% (41.12%), H: 3.83% (3.67%), N: 8.90% (8.99%).

IR: (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 522(m), 586(s), 616(w), 897(w), 985(m), 1025(w), 1049(m), 1149(m), 1188(m), 1212(m), 1299(m), 1351(w), 1458(w), 1512(m), 2990(w), 3135(w).

ESI-MS: Kation: 153.1 (100%); Anion: 314.0 (100%).

$^1\text{H-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 300 MHz): δ/ppm = 1.50 (d, 12H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.57 (m, 2H, NCH), 7.47 (s, 2H, NCHCHN), 8.61 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 75 MHz): δ/ppm = 22.8 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 54.2 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 121.6 (NCHCHN), 133.9 (NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 282 MHz): δ = -78.90 (s, 3F, CF_3), -151.97 (pd, 2F, *o*-F), -168.45 (pt, 1F, *m*-F), -169.54 (pt, 1F, *p*-F).

1.4.38. Darstellung von [Pr_2IM][PFNFSI] 36

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 0.62 g (1.32 mmol) PFNFSA in 20 ml Diethylether werden mit einer Spritze 0.20 ml (1.32 mmol) 1,3-Diisopropylimidazoliumyliden hinzugegeben. Die Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei ein dunkelbraunes Öl zurückbleibt. Dieses wird in Acetonitril aufgenommen, mit Aktivkohle versetzt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird über neutrales Aluminiumoxid filtriert und das Acetonitril im Vakuum entfernt. Man erhält 0.46 g (56%) des gewünschten Produkts in Form eines weißen Feststoffs, der bei 54 °C schmilzt.

CHN-Analyse: ($C_{19}H_{17}F_{14}N_3O_2S$, 617.40 g/mol) gefunden (berechnet): C: 36.96% (36.89%), H: 2.78% (3.15%), N: 6.81% (6.86%).

IR: (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 603(s), 625(s), 892(m), 987(s), 1040(s), 1172(w), 1203(m), 1290(m), 1318(w), 1381(w), 1433(w), 1465(m), 1510(s), 2984(w), 3135(w).

ESI-MS: Kation: 153.1 (100%); Anion: 463.9 (100%).

$^1\text{H-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 300 MHz): δ/ppm = 1.50 (d, 12H, $\text{N-CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.55 (m, 2H, N-CH), 7.45 (s, 2H, NCHCHN), 8.54 (s, 1H, N-CH-N).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 50 MHz): δ/ppm = 22.7 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 54.1 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 121.5 (NCHCHN), 133.7 (NCN).

^{19}F -NMR (D_3CCN , 282 MHz): $\delta/\text{ppm} = -167.48$ (t, 1F, *p*-F), -165.98 (t, 2F, *m*-F), -148.76 (d, 2F, *o*-F), -123.88 (t, 2F, SO_2CF_2), -118.82 (t, 2F, $\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -112.08 (t, 2F, F_3CCF_2), -78.95 (t, 3F, CF_3).

1.4.39. Darstellung von [BMIM][BPFPA] 37

Eine Lösung von 0.45 g (3.23 mmol) 1-Methyl-3-butyylimidazoliumyliden in 20 ml Diethylether wird auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 1.13 g (3.23 mmol) BPFPA in 10 ml Diethylether versetzt. Die erhaltene Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Umkristallisieren des Rückstands aus Diethylether liefert 1.26 g [BMIM][BPFPA] (80%) als hellgelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 77°C .

CHN-Analyse: ($\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_{10}\text{N}_3$, 487.34 g/mol) gefunden (berechnet): C: 49.08% (49.29%), H: 3.24% (3.10%), N: 8.72% (8.62%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 413(m), 430(w), 448(w), 465(w), 561(w), 623(w), 644(w), 723(w), 741(w), 889(w), 970(m), 1018(m), 1096(w), 1167(w), 1200(w), 1308(w), 1464(s), 1491(m), 1508(m), 1520(m), 1570(w), 1638(w), 1655(w), 2853(w), 2959(w).

ESI-MS: Kation: 139.1 (100%); Anion: 347.9 (100%).

^1H -NMR (D_3CCN , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 0.92$ (t, 3H, CH_3), 1.30 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.78 (q, 2H, NCH_2CH_2), 3.80 (s, 3H, NCH_3), 4.10 (t, 2H, NCH_2), 7.34 (pd, 2H, NCHCHN), 8.51 (s, 1H, N_2CH).

^{13}C -NMR (D_3CCN , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 13.6$ (CH_3), 19.9 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 32.6 (NCH_2CH_2), 36.7 (NCH_3), 50.3 (NCH_2), 123.2 (NCH), 124.6 (NCH), 136.9 (NCN).

^{19}F -NMR (D_3CCN , 282 MHz): $\delta/\text{ppm} = -183.20$ (m, 2H, *p*-F), -170.83 (pt, 4H, *m*-F), -161.19 (pdd, 4H, *o*-F).

1.4.40. Darstellung von [BMIM][PFTFSI] 38

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.27 g (1.93 mmol) 1-Methyl-3-butyylimidazoliumyliden in 15 ml Diethylether wird mittels einer Spritze 0.61 g (1.93 mmol) PFTFSA, die zuvor in 10 ml Diethylether gelöst worden sind, zugegeben. Die erhaltene Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen. Der Lösung wird Aktivkohle zugesetzt und die Mischung 30 min lang gerührt.

Anschließend wird über neutrales Aluminiumoxid filtriert, das Acetonitril im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Man erhält 0.54 g (61%) des gewünschten Produkts als farblose Flüssigkeit, die bei -44 °C einen Glaspunkt zeigt.

CHN-Analyse: ($C_{15}H_{15}F_8N_3O_2S$, 453.35 g/mol) gefunden (berechnet): C: 39.81% (39.74%), H: 3.46% (3.33%), N: 9.46% (9.27%).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 603(m), 625(m), 892(m), 987(s), 1040(s), 1125(m), 1168(s), 1203(s), 1297(s), 1460(w), 1511(s), 1573(w), 2879(w), 2966(w), 3153(w).

ESI-MS: Kation: 139.1 (100%); Anion: 314.0 (100%).

$^1\text{H-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 300 MHz): δ/ppm = 0.92 (t, 3H, CH_2CH_3), 1.31 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.79 (q, 2H, NCH_2CH_2), 3.82 (s, 3H, NCH_3), 4.12 (t, 2H, NCH_2), 7.36 (pd, 2H, NCHCHN), 8.51 (s, 1H, N_2CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 75 MHz): δ/ppm = 13.6 (CH_3), 19.9 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 32.6 (NCH_2CH_2), 36.8 (NCH_3), 50.3 (NCH_2), 123.3 (NCH), 124.6 (NCH), 137.0 (NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 188 MHz): δ/ppm = -78.93 (s, 3F, CF_3), -152.15 (pd, 2F, *o*-F), -168.51 (pt, 1H, *m*-F), -170.00 (pt, 1H, *p*-F).

1.4.41. Darstellung von [BMIM][PFNFSI] 39

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 0.98 g (7.05 mmol) 1-Methyl-3-butyylimidazoliumyliden und 15 ml Diethylether werden mittels einer Spritze 3.28 g (7.05 mmol) PFNFSA, die zuvor in 10 ml Diethylether gelöst worden sind, zugegeben. Die erhaltene Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen. Der Lösung wird Aktivkohle zugesetzt und die Mischung 30 min lang gerührt. Anschließend wird über neutrales Aluminiumoxid filtriert, das Acetonitril im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Man erhält 3.00 g (70%) des gewünschten Produkts als farblose Flüssigkeit, die bei -44 °C einen Glaspunkt zeigt.

CHN-Analyse: ($C_{18}H_{15}F_{14}N_3O_2S$, 603.37 g/mol) gefunden (berechnet): C: 35.78% (35.81%), H: 2.49% (2.59%), N: 7.15% (6.97%).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 446(w), 467(w), 490(m), 525(s), 586(s), 619(s), 646(m), 683(w), 698(m), 731(s), 748(s), 781(s), 797(m), 828(m), 862(m), 895(s), 986(s), 1007(s), 1024(s),

1047(s), 1134(s), 1152(s), 1171(w), 1206(s), 1302(s), 1350(s), 1385(m), 1433(m), 1460(s), 1510(s), 1574(m), 1626(m), 2882(m), 2942(m), 2969(s), 3117(m), 3154(m).

ESI-MS: Kation: 139.0 (100%); Anion: 464.0 (100%).

¹H-NMR (D₃CCN, 300 MHz): δ /ppm = 0.93 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.31 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.79 (q, 2H, NCH₂CH₂), 3.81 (s, 3H, NCH₃), 4.11 (t, 2H, NCH₂), 7.35 (pd, 2H, NCHCHN), 8.44 (s, 1H, N₂CH).

¹³C-NMR (D₃CCN, 75 MHz): δ /ppm = 13.6 (CH₃), 19.9 (N(CH₂)₂CH₂), 32.6 (NCH₂CH₂), 36.8 (NCH₃), 50.3 (NCH₂), 123.3 (NCH), 124.6 (NCH), 137.0 (NCN).

¹⁹F-NMR (D₃CCN, 282 MHz): δ /ppm = -170.19 (m, 1F, *p*-F), -168.79 (pt, 2F, *m*-F), -151.51 (pd, 2F, *o*-F), -126.62 (s, 2F, SO₂CF₂), -121.56 (s, 2F, CF₂), -114.81 (s, 2F, CF₂CF₃), 81.70 (s, 3F, CF₃).

1.4.42. Darstellung von [EMMIM][BPFPA] 40

Eine Lösung von 0.28 g (2.29 mmol) 1-Methyl-3-ethyl-2-methylenimidazolin in 20 ml Diethylether wird auf -78 °C gekühlt und mit einer Lösung von 0.80 g (2.29 mmol) BPFPA in 10 ml Diethylether versetzt. Die erhaltene Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Umkristallisieren aus Diethylether liefert 0.75 g [EMMIM][BPFPA] (80%) als farblosen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 103 °C. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden aus Diethylether bei -30 °C erhalten.

CHN-Analyse: (C₁₉H₁₃F₁₀N₃, 473.32 g/mol) gefunden (berechnet): C: 47.59% (48.20%), H: 3.42% (2.75%), N: 8.96% (8.88%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 560(m), 760(m), 964(m), 967(m), 997(s), 1019(s), 1197(m), 1268(w), 1309(m), 1474(s), 1494(s), 1587(m), 1637(m), 3043(w), 3181(w).

ESI-MS: Kation: 125.0 (100%); Anion: 348.0 (100%).

¹H-NMR (D₃CCN, 300 MHz): δ /ppm = 1.36 (t, 3H, CH₂CH₃), 2.47 (s, 3H, NCH₃), 3.68 (s, 3H, CCH₃), 4.06 (t, 2H, NCH₂), 7.26 (pd, 2H, NCHCHN).

¹³C-NMR (D₃CCN, 75 MHz): δ /ppm = 9.9 (CH₂CH₃), 15.1 (NCH₃), 35.7 (NCCH₃), 44.4 (NCH₂), 121.2 (NCH), 123.3 (NCH).

¹⁹F-NMR (D₃CCN, 282 MHz): δ /ppm = -187.66 (m, 2F, *p*-F), -172.14 (m, 4F, *m*-F), -162.87 (pdd, 4F, *o*-F).

1.4.43. Darstellung von [EMMIM][PFTFSI] 41

Eine Lösung von 0.49 g (3.39 mmol) 1-Methyl-3-ethyl-2-methylenimidazolin in 15 ml Diethylether wird auf -78 °C gekühlt und mit einer Lösung von 1.24 g (3.39 mmol) PFTFSA in 10 ml Diethylether versetzt. Die erhaltene Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Dabei entsteht ein Feststoff, von welchem die überstehende Lösung dekantiert wird. Der Feststoff wird in Acetonitril gelöst und mit Aktivkohle gerührt. Nach Filtration über neutrales Aluminiumoxid wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.64 g [EMMIM][PFTFSI] (37%) als farbloses Pulver mit einem Schmelzpunkt von 62 °C.

CHN-Analyse: ($C_{14}H_{13}F_8N_3O_2S$, 439.32 g/mol) gefunden (berechnet): C: 47.59% (48.20%), H: 3.42% (2.75%), N: 8.96% (8.88%).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 600(m), 626(s), 670(m), 728(s), 750(m), 813(w), 890(m), 989(m), 1042(m), 1123(m), 1147(s), 1160(m), 1202(m), 1220(w), 1244(s), 1289(m), 1322(w), 1355(w), 1378(w), 1455(w), 1498(w), 1511(m), 1592(w), 2305(w), 2982(w), 3146(w).

ESI-MS: Kation: 125.0 (100%); Anion: 314.0 (100%).

$^1\text{H-NMR}$ (D_3CCN , 300 MHz): δ/ppm = 1.37 (t, 3H, CH_2CH_3), 2.49 (s, 3H, NCH_3), 3.68 (s, 3H, CCH_3), 4.07 (t, 2H, NCH_2), 7.24 (pd, 2H, NCHCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_3CCN , 75 MHz): δ/ppm = 9.9 (CH_2CH_3), 15.1 (NCH_3), 35.6 (NCCH_3), 44.4 (NCH_2), 121.1 (NCH), 123.3 (NCH).

$^{19}\text{F-NMR}$ (D_3CCN , 188 MHz): δ/ppm = -172.01 (pt, 1F, *p*-F), -170.47 (pt, 1F, *m*-F), -153.99 (pd, 2F, *o*-F), -80.74 (s, 3F, CF_3).

1.4.44. Darstellung von [EMMIM][PFNFSA] 42

Eine Lösung von 0.31 g (2.50 mmol) 1-Methyl-3-ethyl-2-methylenimidazolin in 15 ml Diethylether wird auf -78 °C gekühlt und mit einer Lösung von 1.12 g (2.50 mmol) PFNFSA in 10 ml Diethylether versetzt. Die erhaltene Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Acetonitril gelöst und mit Aktivkohle gerührt. Nach Filtration über neutrales Aluminiumoxid wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.88 g [EMMIM][PFNFSA] (62%) als gelbe Flüssigkeit mit einem Glaspunkt von -27 °C.

CHN-Analyse: ($C_{17}H_{13}F_{14}N_3O_2S$, 589.35 g/mol) gefunden (berechnet): C: 35.77% (34.65%), H: 2.28% (2.22%), N: 6.94% (7.13%).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 526(w), 588(s), 620(m), 731(m), 895(m), 987(s), 1025(m), 1049(s), 1134(s), 1152(s), 1213(s), 1301(s), 1351(s), 1460(s), 1513(s), 1592(w), 2985(w).

ESI-MS: Kation: 125.0 (100%); Anion: 464.0 (100%).

$^1\text{H-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 300 MHz): δ/ppm = 1.28 (t, 3H, CH_2CH_3), 2.40 (s, 3H, NCH_3), 3.60 (s, 3H, CCH_3), 3.98 (t, 2H, NCH_2), 7.16 (pd, 2H, NCHCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 75 MHz): δ/ppm = 10.0 (CH_2CH_3), 15.2 (NCH_3), 35.7 (NCCH_3), 44.4 (NCH_2), 121.2 (NCH), 123.3 (NCH).

$^{19}\text{F-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 188 MHz): δ/ppm = -165.39 (pt, 1F, *p*-F), -163.90 (pt, 2F, *m*-F), -146.67 (pd, 2F, *o*-F), -121.80 (t, 2F, SO_2CF_2), -116.75 (s, 2F, $\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -109.99 (s, 2F, F_3CCF_2), -76.85 (t, 3F, CF_3).

1.4.45. Darstellung von [BMMIM][BPFPA] 43

Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 2.32 g (15.27 mmol) 1-Methyl-3-butyl-2-methylenimidazolin in 15 ml Diethylether wird mittels einer Spritze eine Lösung von 5.33 g (15.27 mmol) BPFPA in 10 ml Diethylether gegeben. Die erhaltene Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert. Man erhält 4.44 g [BMMIM][BPFPA] (58%) in Form eines farblosen Feststoffs, der bei $46\text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt.

CHN-Analyse: ($C_{21}H_{17}F_{10}N_3$, 501.37 g/mol) gefunden (berechnet): C: 50.80% (50.31%), H: 3.84% (3.42%), N: 8.48% (8.38%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 561(m), 642(w), 706(m), 723(m), 758(m), 774(m), 816(m), 970(s), 997(s), 1109(w), 1138(m), 1196(m), 1275(s), 1346(m), 1508(m), 1561(m), 1636(m), 1780(w)

ESI-MS: Kation: 153.1 (100%); Anion: 348.0 (100%).

$^1\text{H-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 300 MHz): δ = 0.83 (t, 3H, CH_2CH_3), 1.22 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.62 (m, 2H, NCH_2CH_2), 2.39 (s, 3H, NCH_3), 3.59 (s, 3H, CCH_3), 3.92 (t, 2H, NCH_2), 7.18 (pd, 2H, NCHCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz): δ/ppm = 7.9 (CCH_3), 13.1 (CH_2CH_3), 19.5 (CH_2CH_3), 31.3 (NCH_2CH_2), 33.9 (NCH_3), 48.0 (NCH_2), 120.6 (NCH), 122.3 (NCH), 142.8 (NCN).

$^{19}\text{F-NMR}$ ($D_3\text{CCN}$, 282 MHz): δ/ppm = -187.32 (m, 2F, *p*-F), -171.96 (m, 4F, *m*-F), -162.68 (m, 4F, *o*-F).

1.4.46. Darstellung von [BMMIM][PFTFSI] 44

Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.41 g (2.71 mmol) 1-Methyl-3-butyl-2-methylenimidazolin in 15 ml Diethylether wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.85 g (2.71 mmol) PFTFSA in 10 ml Diethylether gegeben. Die erhaltene Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen und dann getrocknet. Man erhält 0.85 g [BMMIM][PFTFSI] (67%) in Form einer hellgelben Flüssigkeit, die einen Glaspunkt bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$, 467.38 g/mol) gefunden (berechnet): C: 40.93% (41.12%), H: 3.70% (3.67%), N: 9.28% (8.99%).

IR: (Substanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 603(w), 625(w), 891(m), 986(m), 1039(s), 1125(m), 1155(m), 1202(s), 1296(s), 1459(w), 1499(s), 1510(s), 1590(w), 2966(w).

ESI-MS: Kation: 153.0 (100%); Anion: 314.0 (100%).

^1H -NMR (D_3CCN , 200 MHz): δ/ppm = 0.93 (t, 3H, CH_2CH_3), 1.33 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.73 (q, 2H, NCH_2CH_2), 2.49 (s, 3H, NCH_3), 3.69 (s, 3H, CCH_3), 4.02 (t, 2H, NCH_2), 7.25 (pd, 2H, NCHCHN).

^{13}C -NMR (D_3CCN , 75 MHz): δ/ppm = 10.0 (CCH_3), 13.6 (CH_2CH_3), 20.0 (CH_2CH_3), 32.2 (NCH_2CH_2), 35.6 (NCH_3), 48.9 (NCH_2), 121.7 (NCH), 123.2 (NCH).

^{19}F -NMR (D_3CCN , 188 MHz): δ/ppm = -171.92 (pt, 1F, *p*-F), -170.41 (pt, 2F, *m*-F), -153.92 (pd, 2F, *o*-F), -80.71 (s, 3F, CF_3).

1.4.47. Darstellung von [BMMIM][PFNFSI] 45

Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 1.13 g (7.42 mmol) 1-Methyl-3-butyl-2-methylenimidazolin in 15 ml Diethylether wird mittels einer Spritze eine Lösung von 3.45 g (7.42 mmol) PFTFSA in 10 ml Diethylether gegeben. Die erhaltene Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit Pentan gewaschen und dann getrocknet. Man erhält 2.79 g [BMMIM][PFNFSI] (61%) in Form eines farblosen Feststoffs, der bei $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ schmilzt.

CHN-Analyse: (C₁₉H₁₇F₁₄N₃O₂S, 617.40 g/mol) gefunden (berechnet): C: 36.62% (36.96%), H: 2.88% (2.78%), N: 6.88% (6.81%).

IR: (Substanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 586(m), 733(m), 863(m), 891(m), 982(s), 1023(w), 1054(m), 1132(m), 1149(m), 1224(m), 1299(m), 1350(w), 1459(w), 1498(m), 1513(m), 2968(w).

ESI-MS: 2·Kation+Anion: 770.2 (100%); Anion: 463.9 (100%).

¹H-NMR (D₃CCN, 300 MHz): δ /ppm = 0.93 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.33 (sext, 2H, CH₂CH₃), 1.72 (q, 2H, NCH₂CH₂), 2.49 (s, 3H, NCH₃), 3.68 (s, 3H, CCH₃), 4.02 (t, 2H, NCH₂), 7.24 (pd, 2H, NCHCHN).

¹³C-NMR (D₃CCN, 75 MHz): δ /ppm = 10.0 (CCH₃), 13.6 (CH₂CH₃), 20.0 (CH₂CH₃), 32.2 (NCH₂CH₂), 35.6 (NCH₃), 48.9 (NCH₂), 121.7 (NCH), 123.1 (NCH).

¹⁹F-NMR (D₃CCN, 282 MHz): δ /ppm = -170.28 (pt, 1F, *p*-F), -168.76 (pt, 2F, *m*-F), -151.52 (pd, 2F, *o*-F), -126.63 (s, 2F, SO₂CF₂), -121.58 (s, 2F, SO₂CF₂CF₂), -114.82 (s, 2F, F₃CCF₂), -81.71 (s, 3F, CF₃).

1.4.48. Darstellung von [OMMIM][BPFPA] 46

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 0.69 g (3.31 mmol) 1-Methyl-3-octyl-2-methylenimidazolin in 15 ml Diethylether wird mittels einer Spritze eine Lösung von 1.15 g (3.31 mmol) BPFPA in 10 ml Diethylether gegeben. Die erhaltene Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen und dann getrocknet. Man erhält 1.52 g [OMMIM][BPFPA] (82%) in Form eines farblosen Feststoffs, der bei 46 °C schmilzt.

CHN-Analyse: (C₂₅H₂₅F₁₀N₃, 557.48 g/mol) gefunden (berechnet): C: 53.64% (53.82%), H: 4.58% (4.48%), N: 7.59% (7.53%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 449(w), 561(w), 609(w), 646(w), 706(w), 723(w), 752(w), 799(w), 966(m), 997(m), 1024(m), 1088(w), 1198(w), 1302(w), 1464(s), 1493(m), 1508(m), 2955(s).

ESI-MS: Kation: 209.1 (100%); Anion: 348.0 (100%).

¹H-NMR (D₃CCN, 300 MHz): δ /ppm = 0.87 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.27 (br, 10H, 5·CH₂), 1.72 (br, 2H, NCH₂CH₂), 2.48 (s, 3H, NCH₃), 3.67 (s, 3H, CCH₃), 4.00 (t, 2H, NCH₂), 7.25 (pd, 2H, NCHCHN).

¹³C-NMR (D₃CCN, 75 MHz): δ /ppm = 9.9 (CCH₃), 14.2 (CH₂CH₃), 23.2 (CH₂CH₃), 26.7, 29.6, 29.7, 30.2, 32.4 (Methylengruppen des Octylrestes), 35.6 (NCH₃), 49.1 (NCH₂), 121.7 (NCH), 123.1 (NCH).

^{19}F -NMR (D_3CCN , 282 MHz): $\delta/\text{ppm} = -187.36$ (m, 1F, *p*-F), -171.98 (pt, 2F, *m*-F), -162.66 (pdd, 2F, *o*-F).

1.4.49. Darstellung von [OMMIM][PFTFSI] 47

Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.52 g (2.47 mmol) 1-Methyl-3-octyl-2-methylenimidazolin in 15 ml Diethylether wird mittels einer Spritze eine Lösung von 0.78 g (2.47 mmol) PFTFSA in 10 ml Diethylether gegeben. Die erhaltene Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und mit Aktivkohle gerührt. Nach Filtration über neutrales Aluminiumoxid wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 0.22 g [OMMIM][PFTFSI] (17%) in Form einer hellgelben Flüssigkeit, die bei $-51\text{ }^\circ\text{C}$ einen Glaspunkt aufweist.

CHN-Analyse: ($\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{F}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$, 523.48 g/mol) gefunden (berechnet): C: 43.59% (45.85%), H: 4.40% (4.78%), N: 7.91% (8.02%).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 446(w), 488(w), 519(m), 560(s), 604(s), 625(s), 669(w), 750(m), 781(w), 891(s), 933(w), 988(s), 1040(s), 1125(s), 1155(s), 1204(s), 1219(s), 1244(m), 1298(s), 1341(w), 1379(m), 1424(m), 1460(s), 1499(s), 1589(m), 2861(s), 2931(s), 2955(s), 3142(m), 3183(m).

ESI-MS: Kation: 209.1 (100%); Anion: 314.0 (100%).

^1H -NMR (D_3CCN , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 0.88$ (t, 3H, CH_3), 1.29 (br, 10H, $5\cdot\text{CH}_2$), 1.74 (q, 2H, NCH_2CH_2), 2.49 (s, 3H, CCH_3), 3.69 (s, 3H, NCH_3), 4.01 (t, 2H, NCH_2), 7.26 (pd, 2H, NCHCHN).

^{13}C -NMR (D_3CCN , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 10.1$ (CCH_3), 14.3 (CH_2CH_3), 23.3 (CH_2CH_3), 26.8, 29.7, 29.8, 30.3, 32.4 (Methylengruppen des Octylrests), 35.7 (NCH_3), 49.2 (NCH_2), 121.8 (NCH), 123.2 (NCH).

^{19}F -NMR (D_3CCN , 188 MHz): $\delta/\text{ppm} = -171.99$ (pt, 1F, *p*-F), -170.44 (pt, 2F, *m*-F), -153.96 (pd, 2F, *o*-F), -80.77 (s, 3F, CF_3),

1.4.50. Darstellung von [OMMIM][PFNFSI] 48

Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.54 g (2.59 mmol) 1-Methyl-3-octyl-2-methylenimidazolin in 15 ml Diethylether wird mittels einer Spritze eine Lösung von 1.21 g

(2.59 mmol) PFNFSA in 10 ml Diethylether gegeben. Die erhaltene Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und mit Aktivkohle gerührt. Man filtriert über neutrales Aluminiumoxid ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 0.50 g [OMMIM][PFNFSI] (29%) in Form eines farblosen Feststoffs, der bei 48 °C schmilzt.

CHN-Analyse: (C₂₃H₂₅F₁₄N₃O₂S, 673.51 g/mol) gefunden (berechnet): C: 41.10% (40.98%), H: 3.94% (3.71%), N: 6.21% (6.24%).

IR: (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 418(w), 444(w), 489(w), 531(m), 586(s), 623(m), 667(w), 683(w), 697(w), 734(m), 747(w), 797(m), 863(m), 891(s), 981(s), 1023(s), 1056(m), 1131(m), 1149(m), 1233(m), 1300(m), 1351(w), 1460(w), 1497(m), 1517(m), 2932(s).

ESI-MS: Kation: 209.1 (100%); Anion: 464.0 (100%).

¹H-NMR (D₃CCN, 300 MHz): δ/ppm = 0.88 (t, 3H, CH₃), 1.29 (br, 10H, 5 CH₂), 1.74 (q, 2H, -NCH₂-CH₂), 2.48 (s, 3H, CCH₃), 3.68 (s, 3H, NCH₃), 4.01 (t, 2H, NCH₂), 7.24 (pd, 2H, NCHCHN).

¹³C-NMR (D₃CCN, 75 MHz): δ/ppm = 10.1 (CCH₃), 14.3 (CH₂CH₃), 23.3 (CH₂CH₃), 26.8, 29.6, 29.8, 30.3, 32.4 (Methylengruppen des Octylrestes), 35.7 (NCH₃), 49.2 (NCH₂), 121.8 (NCH), 123.2 (NCH).

¹⁹F-NMR (D₃CCN, 282 MHz): δ/ppm = -170.37 (m, 1F, *p*-F), -168.80 (pt, 2F, *m*-F), -151.51 (pd, 2F, *o*-F), -126.60 (s, 2F, SO₂CF₂), -121.55 (s, 2F, CF₂), -114.78 (s, 2F, CF₂CF₃), 81.70 (s, 3F, CF₃).

1.4.51. Darstellung von [Bu₃PMe][BPFPA] 49

Eine Lösung von 1.25 g (3.58 mmol) BPFPA in 20 ml Diethylether wird auf -78 °C gekühlt und mit 0.77 g (3.58 mmol) Tributylmethylidenphosphorylid versetzt. Die erhaltene Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert. Dies liefert 1.06 g [Bu₃PMe][BPFPA] (52%) als farblosen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 66 °C.

CHN-Analyse: (C₂₅H₃₀F₁₀NP, 565.48 g/mol) gefunden (berechnet): C: 52.73% (53.10%), H: 5.10% (5.35%), N: 2.43% (2.48%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 559(w), 644(w), 706(m), 815(m), 937(m), 1000(m), 1018(m), 1099(w), 1200(w), 1307(m), 1493(s), 1636(w), 2965(m).

ESI-MS: Kation: 217.2 (100%); Anion: 347.9 (100%).

¹H-NMR (D₃CCN, 300 MHz): δ /ppm = 0.93 (t, 9H, CH₃), 1.35-1.55 (br m, 12H, PCH₂CH₂CH₂), 1.67 (d, 3H, ²J_{P-H} = 13.41 Hz, PCH₃), 2.04 (br m, 6H, PCH₂).

¹³C-NMR (D₃CCN, 75 MHz) : δ /ppm = 4.4 (d, ¹J_{C-P} = 52.3 Hz, PCH₃), 13.5 (s, CH₂CH₃), 20.5 (d, ²J_{C-P} = 49.5 Hz, PCH₂), 23.9 (d, ⁴J_{C-P} = 4.4 Hz, CH₂CH₃), 24.5 (d, ³J_{C-P} = 16.0 Hz, PCH₂CH₂).

¹⁹F-NMR (D₃CCN, 282 MHz): δ /ppm = -186.60 (pt, 2F, *p*-F), -171.81 (pt, 4F, *m*-F), -162.35 (pd, 4F, *o*-F).

³¹P-NMR (D₃CCN, 121 MHz): δ /ppm = 31.90 ppm.

1.4.52. Darstellung von [Bu₃PMe][PFTFSI] 50

Eine Lösung von 0.87 g (2.77 mmol) PFTFSA in 20 ml Diethylether wird auf -78 °C gekühlt und mit 0.60 g (2.77 mmol) Tributylmethylidenphosphorylid versetzt. Die erhaltene Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 1.07 g [Bu₃PMe][PFTFSI] (77%) in Form eines farblosen Öls, welches bei 21 °C erstarrt.

CHN-Analyse: (C₂₀H₃₀F₈NO₂PS, 531.48 g/mol) gefunden (berechnet): C: 45.03% (45.20%), H: 5.38% (5.69%), N: 2.63% (2.64%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 603(m), 625(m), 890(m), 987(m), 1039(s), 1125(m), 1161(m), 1202(s), 1297(s), 1384(w), 1460(m), 1509(s), 2877(w), 2938(m), 2965(m).

ESI-MS: Kation: 217.2 (100%); Anion: 314.0 (100%).

¹H-NMR (D₃CCN, 300 MHz): δ /ppm = 0.95 (t, 9H, CH₃), 1.35-1.59 (br m, 12H, PCH₂CH₂CH₂), 1.71 (d, ²J_{P-H} = 13.2 Hz, 3H, PCH₃), 2.09 (br m, 6H, PCH₂).

¹³C-NMR (D₃CCN, 75 MHz) : δ /ppm = 4.4 (d, ¹J_{C-P} = 52.82 Hz, PCH₃), 13.5 (s, CH₂CH₃), 20.5 (d, ²J_{C-P} = 49.5 Hz, PCH₂), 23.9 (d, ⁴J_{C-P} = 4.4 Hz, CH₂CH₃), 24.4 (d, ³J_{C-P} = 15.96 Hz, PCH₂CH₂).

¹⁹F-NMR (D₃CCN, 188 MHz): δ /ppm = -170.14 (pt, 1F, *p*-F), -168.63 (pt, 2F, *m*-F), -152.00 (pd, 2F, *o*-F), -78.87 (s, 3F, CF₃).

³¹P-NMR (D₃CCN, 121 MHz): δ /ppm = 31.92 ppm.

1.4.53. Darstellung von [Bu₃PMe][PFNFSI] 51

Eine Lösung von 1.29 g (2.77 mmol) PFNFSA in 20 ml Diethylether wird auf -78 °C gekühlt und mit 0.60 g (2.77 mmol) Tributylmethylidenphosphoran versetzt. Die erhaltene Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 1.46 g [Bu₃PMe][PFTFSI] (77%) in Form eines farblosen Öls, welches bei -45 °C erstarrt.

CHN-Analyse: (C₂₃H₃₀F₁₄NO₂PS, 681.51 g/mol) gefunden (berechnet): C: 37.89% (40.54%), H: 4.50% (4.44%), N: 2.09% (2.06%).

IR: (Nujol): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 587(m), 618(w), 893(m), 985(s), 1047(s), 1134(m), 1151(s), 1212(s), 1299(s), 1350(m), 1460(m), 1510(s), 2878(w), 2939(m), 2967(m).

ESI-MS: Kation: 217.2 (100%); Anion: 464.1 (100%).

¹H-NMR (D₃CCN, 300 MHz): δ /ppm = 0.94 (t, 9H, CH₃), 1.30-1.60 (br m, 12H, PCH₂CH₂CH₂), 1.69 (d, 3H, ²J_{P-H} = 13.4 Hz, PCH₃), 1.97-2.20 (br m, 6H, PCH₂).

¹³C-NMR (D₃CCN, 75 MHz): δ /ppm = 4.4 (d, ¹J_{C-P} = 52.8 Hz, PCH₃), 13.5 (s, CH₂CH₃), 20.5 (d, ²J_{C-P} = 49.5 Hz, PCH₂), 23.8 (d, ⁴J_{C-P} = 4.4 Hz, CH₂CH₃), 24.4 (d, ³J_{C-P} = 15.9 Hz, PCH₂CH₂).

¹⁹F-NMR (D₃CCN, 282 MHz): δ /ppm = -169.90 (m, 1F, *p*-F), -168.65 (pt, 2F, *m*-F), -151.30 (pd, 2F, *o*-F), -126.60 (m, 2F, SO₂CF₂), -121.53 (s, 2H, CF₂), -114.72 (s, 2H, CF₂CF₃), 81.70 (m, 3H, CF₃).

³¹P-NMR (D₃CCN, 121 MHz): δ /ppm = 31.93.

Kapitel VI

Kristallographischer Anhang

1. Kristallstrukturuntersuchungen

1.1. Allgemeine Vorbemerkungen zu Datensammlung und Verfeinerung

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden auf Flächendetektordiffraktometersystemen des Typs IPDS-I und IPDS-III der Firma STOE durchgeführt. Die Geräte wurden von der zentralen Serviceabteilung für Röntgenstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg bereitgestellt. Als Strahlungsquelle diente eine Mo-Anode mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm). Die Kristalle wurden unter Mineral- oder Perfluoretheröl ausgewählt und mit wenig Öl auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die Strukturanalysen gliedern sich in folgende Schritte:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten an Hand der Orientierungsparameter durch die Auswahl von 500-2000 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln.
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion und Korrekturen mit Lorentz- und Polarisations-faktorkorrektur.
4. Strukturbestimmung und -verfeinerung mit Hilfe der Programmpakete WinGX,^[434] SHELXS-97,^[435] SIR-92,^[436] SIR-97,^[437] SIR-2002,^[438] SHELXL-97^[439] und PLATON^[440] an einem Windows PC.

Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe von Direkten Methoden oder nach der Patterson-Methode mit anschließenden Differenzfouriersynthesen sowie einer Optimierung der Atomparameter durch die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix.

Für die ermittelten Gütewerte gilt damit:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum \|F_0\|}; wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2} \right]^{0.5}$$

Abgesehen von den Wasserstoffatomen wurden die Lagen aller Atome generell anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome, die an strukturausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Lagen aller übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Lagen berechnet und isotrop verfeinert. Die Abbildungen der Molekülstrukturen im Kristall wurden mit dem Programm Diamond 3.11^[441] erstellt.

1.2. Kristallstrukturen selbst synthetisierter Verbindungen

Im Folgenden werden die experimentellen Details der in der Arbeit vorgestellten Kristallstrukturanalysen aufgeführt. Dabei werden sowohl Angaben zu den Kristalleigenschaften als auch zur Strukturverfeinerung gemacht. Für jede charakterisierte Verbindung sind die Lagen der Atome sowie deren isotrope Auslenkungsfaktoren angegeben.

1.2.1. BPFPA-H

Name der Messung	wb02
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.38 x 0.095 x 0.057 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 21.250(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 5.9619(16) \text{ \AA}$ $\beta = 101.29(3)^\circ$. $c = 4.4513(15) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	553.0(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	1897 Reflexe mit Θ zwischen 2.0 und 25.8°.
Summenformel	C ₁₂ H F ₁₀ N
Molekulargewicht	349.14
Dichte (berechnet)	2.097 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.243 mm ⁻¹
F(000)	340
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	2276
Zahl der unabhängigen Reflexe	955 [R(int) = 0.0803]
Vollständigkeit bis zu $\Theta = 25.00^\circ$	92.7 %
Beobachtete Reflexe	757[I>2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	955
Absorptionskorrektur	keine
Flack-Parameter	0(2)
Restelektronendichte max./min.	0.274 / -0.263 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	955 / 1 / 108
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	1.158
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1050
R-Wert [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0494

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.0785(2)	1.2701(9)	1.0912(12)	0.0263(10)	1
C2	0.05634(19)	1.0685(7)	0.9591(11)	0.0237(10)	1
C3	0.0948(2)	0.9601(8)	0.7853(13)	0.0267(11)	1
C4	0.1526(2)	1.0503(10)	0.7417(12)	0.0318(11)	1
C5	0.1724(2)	1.2532(9)	0.8722(13)	0.0300(11)	1
C6	0.1348(3)	1.3638(8)	1.0474(14)	0.0290(12)	1
F1	0.04469(14)	1.3789(5)	1.2709(8)	0.0356(8)	1
F2	0.07573(13)	0.7645(5)	0.6540(8)	0.0399(9)	1
F3	0.18747(16)	0.9423(6)	0.5725(9)	0.0459(10)	1
F4	0.22680(13)	1.3481(6)	0.8268(8)	0.0477(11)	1
F5	0.15466(13)	1.5590(5)	1.1785(8)	0.0388(8)	1
N1	0.0000	0.9674(10)	1.0000	0.0341(17)	1

1.2.2. [Na₂BINAF(THF)₄]

Name der Messung	TLA95
Habitus, Farbe	Prisma, gelb
Kristallgröße	0.23 x 0.14 x 0.1 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 9.800(2) \text{ \AA}$ $b = 10.297(2) \text{ \AA}$ $c = 23.288(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 94.69(3)^\circ$ $\beta = 93.46(3)^\circ$ $\gamma = 106.05(3)^\circ$
Volumen	2242.2(8) Å ³
Bestimmung der Zelle	20389 Reflexe mit Θ zwischen 1.7 und 25.8°.
Summenformel	C ₄₈ H ₄₄ F ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₄
Molekulargewicht	948.83
Dichte (berechnet)	1.405 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.133 mm ⁻¹
F(000)	980
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	26805
Zahl der unabhängigen Reflexe	8726 [R(int) = 0.0915]
Vollständigkeit bis zu $\Theta = 25.00^\circ$	99.7 %
Beobachtete Reflexe	3729[I>2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8726
Extinktionskoeffizient	X = 0.0038(11)
Absorptionskorrektur	SPHERICAL (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.8619 / 0.8614
Restelektronendichte max./min.	0.305 / -0.246 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	8726 / 0 / 596
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.894
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1877
R-Wert [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0589

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.4999(4)	0.5940(3)	0.25961(16)	0.0485(10)	1
C2	0.4253(4)	0.6670(3)	0.22969(17)	0.0488(10)	1
C3	0.4409(4)	0.8050(3)	0.25236(18)	0.0549(11)	1
C4	0.5294(5)	0.8644(4)	0.30002(19)	0.0598(11)	1
C5	0.6106(5)	0.7945(4)	0.32994(18)	0.0580(11)	1
C6	0.7080(5)	0.8556(5)	0.3784(2)	0.0737(14)	1
C7	0.7873(6)	0.7857(5)	0.4053(2)	0.0812(15)	1
C8	0.7736(5)	0.6488(5)	0.3861(2)	0.0765(14)	1
C9	0.6778(5)	0.5852(4)	0.33948(18)	0.0622(11)	1
C10	0.5953(4)	0.6553(4)	0.30955(17)	0.0524(10)	1
C11	0.4879(4)	0.4496(3)	0.23700(16)	0.0460(9)	1
C12	0.4012(4)	0.3404(3)	0.26239(16)	0.0502(10)	1
C13	0.3856(4)	0.2066(3)	0.23532(17)	0.0545(10)	1
C14	0.4540(5)	0.1831(3)	0.18842(17)	0.0552(10)	1
C15	0.5484(4)	0.2912(3)	0.16362(16)	0.0498(10)	1
C16	0.6271(5)	0.2698(4)	0.11653(17)	0.0552(10)	1
C17	0.7197(5)	0.3761(4)	0.09474(19)	0.0618(11)	1
C18	0.7344(5)	0.5098(4)	0.11898(18)	0.0597(11)	1
C19	0.6575(4)	0.5343(4)	0.16405(17)	0.0518(10)	1
C20	0.5633(4)	0.4260(3)	0.18848(16)	0.0483(9)	1
C21	0.2945(4)	0.6694(3)	0.13981(16)	0.0482(9)	1
C22	0.1620(4)	0.6178(3)	0.10644(18)	0.0515(10)	1
C23	0.1192(5)	0.6736(4)	0.06016(18)	0.0566(11)	1
C24	0.2083(5)	0.7869(4)	0.04095(18)	0.0584(11)	1
C25	0.3417(5)	0.8396(3)	0.07035(19)	0.0596(11)	1
C26	0.3826(5)	0.7824(3)	0.11659(18)	0.0538(10)	1
C27	0.2883(5)	0.2765(3)	0.34723(17)	0.0541(10)	1
C28	0.1644(5)	0.2703(4)	0.37722(19)	0.0607(11)	1
C29	0.1218(6)	0.1838(4)	0.4181(2)	0.0711(14)	1
C30	0.1984(6)	0.0987(4)	0.43440(19)	0.0741(14)	1
C31	0.3231(6)	0.1045(4)	0.40879(19)	0.0703(13)	1
C32	0.3651(5)	0.1909(4)	0.36761(18)	0.0616(12)	1
C33	0.3401(5)	0.3833(4)	0.0380(2)	0.0688(13)	1
C34	0.3790(5)	0.2932(4)	-0.0081(2)	0.0722(13)	1
C35	0.2463(5)	0.1747(4)	-0.0183(2)	0.0739(14)	1
C36	0.1960(6)	0.1609(4)	0.0415(2)	0.0766(14)	1
C37	-0.0743(6)	0.1019(5)	0.1684(3)	0.0956(18)	1
C38	-0.1998(6)	0.0589(5)	0.2043(3)	0.0921(18)	1
C39	-0.1713(6)	0.1667(5)	0.2540(3)	0.0969(17)	1
C40	-0.0736(6)	0.2854(5)	0.2304(3)	0.0907(17)	1
C41	0.4123(8)	0.6475(11)	0.4572(3)	0.163(4)	1
C42	0.3678(10)	0.6048(12)	0.5103(4)	0.177(4)	1
C43	0.2350(13)	0.6412(14)	0.5150(4)	0.251(8)	1
C44	0.1883(8)	0.6658(7)	0.4599(3)	0.114(2)	1
C45	0.1185(5)	0.8218(4)	0.3259(2)	0.0733(13)	1
C46	0.0417(7)	0.8845(5)	0.2831(2)	0.0972(18)	1
C47	0.0076(8)	0.7932(5)	0.2311(3)	0.118(2)	1
C48	0.0048(6)	0.6566(4)	0.2500(2)	0.0745(13)	1
F1	0.0699(2)	0.50206(19)	0.12207(10)	0.0603(6)	1
F2	-0.0125(3)	0.6189(2)	0.03150(11)	0.0681(7)	1
F3	0.1677(3)	0.8440(2)	-0.00484(11)	0.0767(8)	1
F4	0.4354(3)	0.9472(2)	0.05068(11)	0.0748(8)	1
F5	0.5208(3)	0.8340(2)	0.13941(10)	0.0657(7)	1
F6	0.0852(3)	0.3550(2)	0.36363(12)	0.0767(8)	1
F7	-0.0006(3)	0.1827(3)	0.44355(13)	0.0952(9)	1
F8	0.1527(4)	0.0090(2)	0.47378(11)	0.0972(10)	1
F9	0.4041(4)	0.0246(2)	0.42572(12)	0.0912(9)	1
F10	0.4958(3)	0.1974(2)	0.34786(11)	0.0714(7)	1
N1	0.3276(3)	0.6005(3)	0.18365(14)	0.0520(8)	1
N2	0.3246(4)	0.3685(3)	0.30770(14)	0.0556(9)	1
Na1	0.22160(18)	0.36223(13)	0.16570(7)	0.0622(5)	1
Na2	0.2652(2)	0.57459(15)	0.32650(8)	0.0692(5)	1
O1	0.2425(3)	0.2949(3)	0.07170(13)	0.0680(8)	1
O2	0.0112(4)	0.2298(3)	0.19283(17)	0.0885(11)	1
O3	0.2919(4)	0.6481(4)	0.42149(16)	0.0965(11)	1
O4	0.0986(3)	0.6828(3)	0.30220(13)	0.0677(8)	1

1.2.3. PFTFSA

Name der Messung	tlch1
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.18 x 0.15 x 0.01 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁
Zellkonstanten	Z = 2 a = 5.8900(12) Å α = 90°. b = 9.3081(15) Å β = 103.71(2)°. c = 9.3971(18) Å γ = 90°.
Volumen	500.52(16) Å ³
Bestimmung der Zelle	2308 Reflexe mit Θ zwischen 2.2 und 26.0°.
Summenformel	C7 H F8 N O2 S
Molekulargewicht	630.30
Dichte (berechnet)	2.091 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.443 mm ⁻¹
F(000)	308
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	3525
Zahl der unabhängigen Reflexe	1962 [R(int) = 0.0412]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	99.9 %
Beobachtete Reflexe	1417 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	1962
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.978 / 0.9485
Flack-Parameter	-0.06(10)
Restelektronendichte max./min.	0.228 / -0.263 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	1962 / 1 / 176
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.905
R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0559
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0343

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.3903(5)	0.0857(4)	0.1961(3)	0.0232(7)	1
C2	0.2141(6)	0.1176(4)	0.2657(4)	0.0270(8)	1
C3	0.2053(5)	0.0519(4)	0.3956(3)	0.0303(9)	1
C4	0.3735(7)	-0.0457(4)	0.4575(4)	0.0327(9)	1
C5	0.5524(6)	-0.0769(4)	0.3930(4)	0.0287(8)	1
C6	0.5594(5)	-0.0121(4)	0.2625(3)	0.0241(7)	1
C7	0.0016(6)	0.0947(4)	-0.1463(3)	0.0301(9)	1
F1	0.0497(4)	0.2130(2)	0.2069(2)	0.0399(5)	1
F2	0.0308(3)	0.0832(3)	0.4590(2)	0.0480(6)	1
F3	0.3645(4)	-0.1109(3)	0.5825(2)	0.0537(7)	1
F4	0.7207(4)	-0.1676(2)	0.4569(2)	0.0464(6)	1
F5	0.7346(3)	-0.0434(2)	0.19987(19)	0.0332(5)	1
F6	-0.0517(4)	0.2323(2)	-0.1512(3)	0.0503(6)	1
F7	-0.0949(3)	0.0318(2)	-0.0500(2)	0.0388(6)	1
F8	-0.0852(3)	0.0375(3)	-0.27523(19)	0.0464(7)	1
N1	0.3969(5)	0.1512(3)	0.0605(3)	0.0248(7)	1
O1	0.4109(4)	0.1474(3)	-0.1976(2)	0.0302(6)	1
O2	0.3489(4)	-0.0803(2)	-0.0717(2)	0.0293(6)	1
S1	0.31950(13)	0.07083(9)	-0.09340(9)	0.02371(19)	1

1.2.4. [H₃O][PFTFSI]

Name der Messung	tlcg19
Habitus, Farbe	Nadel, farblos
Kristallgröße	0.57 x 0.08 x 0.02 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ Z = 2
Zellkonstanten	a = 7.6565(13) Å α = 96.04(2)°. b = 12.277(2) Å β = 103.78(2)°. c = 12.658(2) Å γ = 95.672(19)°.
Volumen	1139.6(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	4357 Reflexe mit Θ zwischen 2.2 und 25.8°.
Summenformel	C ₁₄ H ₆ F ₁₆ N ₂ O ₆ S ₂
Molekulargewicht	666.33
Dichte (berechnet)	1.942 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.401 mm ⁻¹
F(000)	656
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	9592
Zahl der unabhängigen Reflexe	4121 [R(int) = 0.0434]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	94.1 %
Beobachtete Reflexe	2181 [I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4121
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.9335 / 0.929
Restelektronendichte max./min.	0.339 / -0.247 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	O-H-Protonen: in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert C-H-Protonen: nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4121 / 0 / 386
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.762
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0684
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0364

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.8144(4)	0.1407(2)	0.6307(2)	0.0272(7)	1
C2	0.9066(4)	0.2442(3)	0.6777(2)	0.0329(8)	1
C3	0.9275(5)	0.3288(2)	0.6169(3)	0.0347(8)	1
C4	0.8535(5)	0.3125(3)	0.5052(3)	0.0355(8)	1
C5	0.7630(4)	0.2111(3)	0.4569(2)	0.0299(8)	1
C6	0.7434(4)	0.1270(2)	0.5185(2)	0.0295(7)	1
C7	0.8380(5)	-0.1529(3)	0.6523(3)	0.0472(10)	1
C8	0.4095(4)	-0.3244(2)	0.1559(2)	0.0257(7)	1
C9	0.2778(4)	-0.4150(3)	0.1361(2)	0.0320(7)	1
C10	0.2748(5)	-0.4897(3)	0.2092(3)	0.0385(8)	1
C11	0.4053(5)	-0.4748(3)	0.3071(3)	0.0369(8)	1
C12	0.5381(5)	-0.3850(3)	0.3308(2)	0.0363(8)	1
C13	0.5393(4)	-0.3117(2)	0.2555(2)	0.0300(7)	1
C14	0.3870(5)	-0.3382(3)	-0.1239(3)	0.0401(9)	1
N1	0.7840(3)	0.0596(2)	0.6987(2)	0.0328(7)	1
N2	0.4002(3)	-0.24257(19)	0.08296(19)	0.0291(6)	1
O1	1.0985(3)	0.00803(17)	0.7119(2)	0.0482(6)	1
O2	0.9249(4)	-0.0412(2)	0.84355(18)	0.0567(7)	1
O3	0.6823(3)	-0.29476(19)	0.02828(18)	0.0453(6)	1
O4	0.5273(4)	-0.14066(17)	-0.04006(19)	0.0531(7)	1
O5	0.9789(4)	0.1831(2)	0.9933(2)	0.0658(8)	1
O6	0.5169(4)	-0.0132(2)	0.2010(2)	0.0507(7)	1
F1	0.9799(3)	0.26380(15)	0.78730(14)	0.0463(5)	1
F2	1.0187(3)	0.42708(15)	0.66705(16)	0.0562(6)	1
F3	0.8713(3)	0.39357(14)	0.44446(15)	0.0543(6)	1
F4	0.6936(3)	0.19261(14)	0.34713(14)	0.0419(5)	1
F5	0.6544(2)	0.02836(14)	0.46545(14)	0.0407(5)	1
F6	0.8380(3)	-0.14876(18)	0.54884(19)	0.0695(7)	1
F7	0.9382(3)	-0.22943(15)	0.68890(19)	0.0626(6)	1
F8	0.6702(3)	-0.18251(18)	0.6576(2)	0.0843(8)	1
F9	0.1456(3)	-0.42836(16)	0.04221(16)	0.0514(5)	1
F10	0.1472(3)	-0.57812(15)	0.18425(17)	0.0588(6)	1
F11	0.4046(3)	-0.54742(15)	0.37837(15)	0.0602(6)	1
F12	0.6657(3)	-0.37004(16)	0.42612(15)	0.0562(6)	1
F13	0.6677(3)	-0.22337(14)	0.28202(14)	0.0441(5)	1
F14	0.2228(3)	-0.30919(19)	-0.15792(16)	0.0600(6)	1
F15	0.4694(3)	-0.33122(16)	-0.20535(15)	0.0544(6)	1
F16	0.3711(3)	-0.44190(15)	-0.10544(16)	0.0561(6)	1
S1	0.92609(11)	-0.01751(7)	0.73424(7)	0.0322(2)	1
S2	0.51746(12)	-0.24616(6)	-0.00122(6)	0.0323(2)	1

1.2.5. [H₃O][PFNFSI]

Name der Messung	test1
Habitus, Farbe	Nadel, farblos
Kristallgröße	0.15 x 0.04 x 0.02 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Zellkonstanten	Z = 4 a = 14.343(4) Å α = 90°. b = 21.008(4) Å β = 118.55(2)°. c = 14.224(4) Å γ = 90°.
Volumen	3764.8(16) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit Θ zwischen 1.9 und 23.6°.
Summenformel	C ₂₄ H ₁₆ F ₂₈ N ₂ O ₇ S ₂
Molekulargewicht	1040.51
Dichte (berechnet)	1.836 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.325 mm ⁻¹
F(000)	2056
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	35318
Zahl der unabhängigen Reflexe	6930 [R(int) = 0.1580]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	94.3 %
Beobachtete Reflexe	2433[I>2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6930
Absorptionskorrektur	SPHERICAL (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.8619 / 0.8614
Restelektronendichte max./min.	0.973 / -0.483 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	6930 / 4 / 611
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.791
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1763
R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0673

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C101	0.6476(5)	0.2490(3)	0.0879(5)	0.0349(16)	1
C102	0.7473(5)	0.2220(3)	0.1337(5)	0.0389(17)	1
C103	0.8389(5)	0.2576(4)	0.1664(6)	0.0454(19)	1
C104	0.8323(6)	0.3224(4)	0.1537(6)	0.052(2)	1
C105	0.7348(6)	0.3514(4)	0.1079(6)	0.052(2)	1
C106	0.6442(5)	0.3140(3)	0.0751(6)	0.0442(19)	1
C107	0.5181(5)	0.1170(3)	-0.0769(6)	0.0397(17)	1
C108	0.4437(6)	0.0867(4)	-0.1853(7)	0.054(2)	1
C109	0.4833(7)	0.0259(4)	-0.2136(6)	0.055(2)	1
C110	0.4147(10)	-0.0146(6)	-0.3037(13)	0.155(9)	1
C201	0.9476(5)	0.2430(3)	0.4871(5)	0.0355(16)	1
C202	0.8654(5)	0.1997(3)	0.4408(5)	0.0390(17)	1
C203	0.7611(5)	0.2180(3)	0.3769(5)	0.0400(17)	1
C204	0.7379(5)	0.2815(3)	0.3562(6)	0.0422(18)	1
C205	0.8153(5)	0.3255(3)	0.4003(6)	0.0430(18)	1
C206	0.9184(5)	0.3065(3)	0.4661(6)	0.0416(18)	1
C207	1.1419(5)	0.1565(3)	0.4585(6)	0.0386(18)	1
C208	1.2202(6)	0.1505(3)	0.4150(6)	0.0465(19)	1
C209	1.2104(7)	0.0905(3)	0.3495(7)	0.054(2)	1
C210	1.2978(10)	0.0738(5)	0.3252(11)	0.088(3)	1
C301	0.186(3)	1.0114(11)	0.9276(15)	0.137(17)	0.53(2)
C302	0.2193(17)	1.0690(9)	1.0030(14)	0.082(8)	0.53(2)
C301	0.156(3)	1.0356(18)	0.9340(15)	0.120(18)	0.47(2)
C302	0.065(2)	1.0144(15)	0.953(2)	0.152(16)	0.47(2)
C304	0.1128(9)	0.9872(4)	0.7557(11)	0.106(4)	1
C305	0.0679(12)	1.0067(5)	0.6432(10)	0.117(5)	1
N101	0.5544(4)	0.2131(2)	0.0617(4)	0.0374(14)	1
N201	1.0535(4)	0.2241(2)	0.5568(4)	0.0401(14)	1
O1	1.1514(5)	0.1691(3)	0.7722(5)	0.0583(15)	1
O2	1.4381(5)	0.2988(3)	0.6767(5)	0.0692(16)	1
O101	0.4862(4)	0.2361(2)	-0.1310(4)	0.0471(13)	1
O102	0.3749(3)	0.1845(2)	-0.0648(4)	0.0502(13)	1
O201	1.1087(4)	0.2780(2)	0.4331(4)	0.0449(12)	1
O202	1.2402(3)	0.2370(2)	0.6091(4)	0.0529(14)	1
O301	0.1332(5)	1.0404(3)	0.8210(5)	0.0776(19)	1
F101	0.7582(3)	0.15884(19)	0.1502(3)	0.0607(12)	1
F102	0.9341(3)	0.2294(2)	0.2084(3)	0.0710(14)	1
F103	0.9211(3)	0.3571(2)	0.1862(4)	0.0801(16)	1
F104	0.7277(4)	0.4136(2)	0.0952(5)	0.0895(17)	1
F105	0.5497(3)	0.34380(19)	0.0342(4)	0.0684(14)	1
F106	0.6158(3)	0.12192(17)	-0.0670(3)	0.0469(10)	1
F107	0.5244(4)	0.0787(2)	0.0005(4)	0.0702(14)	1
F108	0.4199(6)	0.1271(2)	-0.2610(4)	0.135(3)	1
F109	0.3555(4)	0.0690(3)	-0.1830(7)	0.149(4)	1
F110	0.5522(5)	0.0490(3)	-0.2489(6)	0.121(2)	1
F111	0.5538(5)	-0.0048(2)	-0.1303(5)	0.109(2)	1
F112	0.3354(5)	0.0087(3)	-0.3771(5)	0.118(3)	1
F113	0.4566(4)	-0.0615(2)	-0.3237(4)	0.0853(16)	1
F114	0.3651(8)	-0.0489(4)	-0.2415(8)	0.166(4)	1
F201	0.8847(3)	0.13717(18)	0.4585(4)	0.0582(12)	1
F202	0.6839(3)	0.1747(2)	0.3334(4)	0.0643(13)	1
F203	0.6361(3)	0.2986(2)	0.2879(3)	0.0596(12)	1
F204	0.7923(3)	0.3876(2)	0.3796(4)	0.0707(14)	1
F205	0.9919(3)	0.35222(19)	0.5121(4)	0.0618(13)	1
F206	1.1656(3)	0.11097(19)	0.5344(3)	0.0595(12)	1
F207	1.0431(3)	0.14383(17)	0.3790(3)	0.0505(11)	1
F208	1.3190(4)	0.1506(3)	0.4985(4)	0.0896(18)	1
F209	1.2107(5)	0.1996(2)	0.3529(5)	0.0880(17)	1
F210	1.1832(4)	0.04031(19)	0.3873(4)	0.0757(15)	1
F211	1.1242(5)	0.0999(3)	0.2502(5)	0.1031(19)	1
F212	1.3813(5)	0.0524(3)	0.4198(7)	0.119(2)	1
F213	1.2779(5)	0.0274(2)	0.2600(5)	0.1012(19)	1
F214	1.3349(5)	0.1238(3)	0.2985(6)	0.111(2)	1
S101	0.47799(13)	0.19702(8)	-0.05390(14)	0.0382(4)	1
S201	1.13660(13)	0.23319(8)	0.51867(14)	0.0375(4)	1

1.2.6. [Na(OEt₂)₄][Y(BPFPA)₄]

Name der Messung	tlb18
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.16 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
Zellkonstanten	Z = 4 a = 19.9816(10) Å α = 90°. b = 18.5759(12) Å β = 108.930(4)°. c = 19.9783(9) Å γ = 90°.
Volumen	7014.4(7) Å ³
Bestimmung der Zelle	26234 Reflexe mit Θ zwischen 1.5 und 52.2°.
Summenformel	C ₆₄ H ₄₀ F ₄₀ N ₄ Na O ₄ Y
Molekulargewicht	1800.90
Dichte (berechnet)	1.705 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.995 mm ⁻¹
F(000)	3576
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	37465
Zahl der unabhängigen Reflexe	6837 [R(int) = 0.0503]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	100.0 %
Beobachtete Reflexe	5314[I>2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6837
Extinktionskoeffizient	X = 0.00001(6)
Absorptionskorrektur	CYLINDRICAL (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.8570 / 0.6917
Restelektronendichte max./min.	0.328 / -0.356 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	6837 / 0 / 516
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.998
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1057
R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0434

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.37294(13)	0.99049(14)	0.16448(14)	0.0353(6)	1
C2	0.31006(15)	1.02315(16)	0.12469(18)	0.0498(7)	1
C3	0.24524(16)	0.99950(19)	0.1262(2)	0.0651(10)	1
C4	0.24149(17)	0.9424(2)	0.1685(2)	0.0660(10)	1
C5	0.30229(19)	0.90829(18)	0.2080(2)	0.0604(9)	1
C6	0.36711(15)	0.93224(16)	0.20520(16)	0.0444(7)	1
C11	0.47164(13)	0.98427(13)	0.12260(14)	0.0331(5)	1
C12	0.44501(14)	0.93281(14)	0.06862(15)	0.0377(6)	1
C13	0.48521(16)	0.90517(15)	0.03011(15)	0.0444(7)	1
C14	0.55469(16)	0.92565(16)	0.04244(15)	0.0432(6)	1
C15	0.58291(14)	0.97642(15)	0.09414(15)	0.0397(6)	1
C16	0.54140(14)	1.00362(14)	0.13093(14)	0.0349(6)	1
C21	0.62342(15)	1.21832(14)	0.33219(15)	0.0400(6)	1
C22	0.58608(14)	1.21557(13)	0.37976(14)	0.0372(6)	1
C23	0.60288(17)	1.25275(15)	0.44241(16)	0.0481(7)	1
C24	0.6623(2)	1.29504(18)	0.46232(17)	0.0590(9)	1
C25	0.70360(18)	1.29841(18)	0.41939(18)	0.0595(9)	1
C26	0.68471(17)	1.26144(17)	0.35617(17)	0.0521(8)	1
C31	0.62665(15)	1.19905(16)	0.21539(15)	0.0450(7)	1
C32	0.60085(19)	1.25770(17)	0.17179(17)	0.0546(8)	1
C33	0.6227(2)	1.2739(2)	0.11425(19)	0.0696(11)	1
C34	0.6730(2)	1.2317(3)	0.1008(2)	0.0748(12)	1
C35	0.70112(19)	1.1744(2)	0.1427(2)	0.0659(10)	1
C36	0.67798(16)	1.15858(18)	0.19940(17)	0.0515(8)	1
C101	0.4647(3)	0.7458(3)	0.1305(3)	0.0950(15)	1
C102	0.3976(2)	0.7382(3)	0.1460(3)	0.0998(16)	1
C103	0.5767(2)	0.6936(4)	0.1475(3)	0.112(2)	1
C104	0.6262(3)	0.6389(4)	0.1852(3)	0.133(2)	1
C111	0.4235(5)	0.5275(5)	0.0988(4)	0.171(3)	1
C112	0.4699(6)	0.4723(8)	0.0727(7)	0.279(7)	1
C113	0.4031(4)	0.4624(4)	0.1965(4)	0.142(3)	1
C114	0.3304(4)	0.4660(5)	0.1731(5)	0.179(4)	1
F1	0.31198(10)	1.07825(11)	0.08267(13)	0.0748(6)	1
F2	0.18576(11)	1.03106(14)	0.08533(18)	0.1109(11)	1
F3	0.17851(12)	0.92085(14)	0.17138(19)	0.1058(10)	1
F4	0.29921(14)	0.85226(14)	0.24879(15)	0.1015(9)	1
F5	0.42572(10)	0.89707(10)	0.24340(11)	0.0662(5)	1
F11	0.37756(8)	0.90950(9)	0.05194(9)	0.0514(4)	1
F12	0.45503(10)	0.85796(10)	-0.02194(10)	0.0583(5)	1
F13	0.59234(10)	0.89986(10)	0.00316(10)	0.0577(5)	1
F14	0.64962(9)	0.99973(10)	0.10763(10)	0.0555(5)	1
F15	0.57057(7)	1.05413(8)	0.18264(8)	0.0382(3)	1
F21	0.52672(8)	1.17277(8)	0.36131(8)	0.0385(3)	1
F22	0.56063(11)	1.24934(10)	0.48241(10)	0.0615(5)	1
F23	0.68047(13)	1.33124(13)	0.52416(11)	0.0848(7)	1
F24	0.76313(12)	1.33758(13)	0.43874(12)	0.0833(7)	1
F25	0.72941(11)	1.26581(12)	0.31813(11)	0.0715(6)	1
F31	0.55208(12)	1.30034(10)	0.18487(11)	0.0686(6)	1
F32	0.59267(16)	1.32908(13)	0.07164(13)	0.0997(9)	1
F33	0.69402(16)	1.24745(17)	0.04470(13)	0.1093(10)	1
F34	0.75022(12)	1.13334(17)	0.12925(14)	0.0967(8)	1
F35	0.70695(9)	1.10201(12)	0.23958(11)	0.0643(5)	1
N1	0.43977(10)	1.01700(11)	0.16560(11)	0.0324(5)	1
N21	0.59907(12)	1.17946(12)	0.27013(12)	0.0393(5)	1
Na1	0.5000	0.61044(11)	0.2500	0.0673(5)	1
O101	0.51390(13)	0.69111(16)	0.16620(14)	0.0717(7)	1
O110	0.4356(2)	0.5247(2)	0.1710(2)	0.1107(11)	1
Y1	0.5000	1.10359(2)	0.2500	0.02870(11)	1

1.2.7. [Na(η^6 -Toluol)₂][Y(BPFPA)₄]

Name der Messung	tld29
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.48 x 0.24 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zellkonstanten	Z = 2 a = 12.134 Å b = 14.178 Å c = 18.977 Å $\alpha = 70.59^\circ$ $\beta = 81.86^\circ$ $\gamma = 87.92^\circ$
Volumen	3047.9 Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit Θ zwischen 1.8 und 25.9°.
Summenformel	C ₆₂ H ₁₆ F ₄₀ N ₄ Na Y
Molekulargewicht	1688.69
Dichte (berechnet)	1.840 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.134 mm ⁻¹
F(000)	1652
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	29631
Zahl der unabhängigen Reflexe	11140 [R(int) = 0.0598]
Vollständigkeit bis zu $\Theta = 25.00^\circ$	94.2 %
Beobachtete Reflexe	6589[I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	11140
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.7790 / 0.7571
Restelektronendichte max./min.	0.765 / -0.436 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	11140 / 0 / 973
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.845
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0820
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0390

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	-0.2446(3)	0.2488(2)	0.85026(18)	0.0276(8)	1
C2	-0.3473(3)	0.2577(3)	0.89018(18)	0.0330(8)	1
C3	-0.4393(3)	0.2014(3)	0.8926(2)	0.0410(10)	1
C4	-0.4317(3)	0.1310(3)	0.8566(2)	0.0426(10)	1
C5	-0.3336(3)	0.1209(3)	0.81570(19)	0.0354(9)	1
C6	-0.2444(3)	0.1796(3)	0.81264(18)	0.0288(8)	1
C7	-0.1383(2)	0.3389(3)	0.90259(18)	0.0294(8)	1
C8	-0.1570(3)	0.4391(3)	0.89633(18)	0.0306(8)	1
C9	-0.1435(3)	0.4756(3)	0.9527(2)	0.0361(9)	1
C10	-0.1123(3)	0.4135(3)	1.01860(19)	0.0378(9)	1
C11	-0.0935(3)	0.3141(3)	1.02752(19)	0.0398(9)	1
C12	-0.1065(3)	0.2782(3)	0.97042(19)	0.0335(8)	1
C13	-0.1375(3)	0.3377(2)	0.60440(18)	0.0284(8)	1
C14	-0.2188(3)	0.3636(3)	0.55590(19)	0.0342(9)	1
C15	-0.2317(3)	0.3131(3)	0.50691(19)	0.0428(10)	1
C16	-0.1647(4)	0.2352(3)	0.5024(2)	0.0497(11)	1
C17	-0.0834(4)	0.2059(3)	0.5492(2)	0.0436(10)	1
C18	-0.0735(3)	0.2576(3)	0.59752(18)	0.0309(8)	1
C19	-0.1640(3)	0.4696(3)	0.65726(17)	0.0291(8)	1
C20	-0.1024(3)	0.5594(3)	0.62952(19)	0.0321(8)	1
C21	-0.1427(3)	0.6476(3)	0.6364(2)	0.0396(9)	1
C22	-0.2488(4)	0.6499(3)	0.6708(2)	0.0432(10)	1
C23	-0.3137(3)	0.5657(3)	0.6969(2)	0.0414(9)	1
C24	-0.2721(3)	0.4773(3)	0.69019(19)	0.0357(9)	1
C25	0.1461(2)	0.1219(2)	0.85610(18)	0.0255(7)	1
C26	0.2051(3)	0.0349(3)	0.88972(19)	0.0320(8)	1
C27	0.2567(3)	0.0221(3)	0.9522(2)	0.0377(9)	1
C28	0.2544(3)	0.0944(3)	0.98528(19)	0.0366(9)	1
C29	0.2011(3)	0.1822(3)	0.95390(19)	0.0330(9)	1
C30	0.1493(2)	0.1933(2)	0.89192(18)	0.0262(7)	1
C31	0.0610(3)	0.0587(2)	0.77508(18)	0.0277(8)	1
C32	-0.0218(3)	-0.0091(3)	0.8188(2)	0.0354(9)	1
C33	-0.0582(3)	-0.0837(3)	0.7965(2)	0.0455(10)	1
C34	-0.0123(4)	-0.0941(3)	0.7304(3)	0.0523(12)	1
C35	0.0723(4)	-0.0306(3)	0.6855(2)	0.0505(11)	1
C36	0.1075(3)	0.0443(3)	0.7093(2)	0.0358(9)	1
C37	0.1921(3)	0.4721(2)	0.71238(17)	0.0266(8)	1
C38	0.2903(3)	0.5300(2)	0.69422(18)	0.0308(8)	1
C39	0.2914(3)	0.6200(3)	0.7080(2)	0.0356(9)	1
C40	0.2006(3)	0.6586(3)	0.7385(2)	0.0386(9)	1
C41	0.1024(3)	0.6039(3)	0.75868(18)	0.0319(8)	1
C42	0.1039(3)	0.5138(2)	0.74571(18)	0.0265(7)	1
C43	0.2580(3)	0.3421(2)	0.66293(18)	0.0271(8)	1
C44	0.2536(3)	0.3394(3)	0.59089(18)	0.0317(8)	1
C45	0.3346(3)	0.2965(3)	0.55412(19)	0.0377(9)	1
C46	0.4245(3)	0.2538(3)	0.5887(2)	0.0381(9)	1
C47	0.4328(3)	0.2543(3)	0.6600(2)	0.0365(9)	1
C48	0.3496(3)	0.2967(3)	0.69660(18)	0.0299(8)	1
C100	0.4519(4)	0.5960(4)	0.8875(2)	0.0554(11)	1
C101	0.3823(4)	0.6746(5)	0.8811(2)	0.0703(14)	1
C102	0.4210(6)	0.7666(5)	0.8775(3)	0.0898(18)	1
C103	0.5333(7)	0.7796(5)	0.8791(3)	0.099(2)	1
C104	0.6028(5)	0.7011(5)	0.8842(3)	0.094(2)	1
C105	0.5629(4)	0.6102(4)	0.8880(3)	0.0677(13)	1
C106	0.4068(4)	0.4951(4)	0.8930(3)	0.0867(17)	1
C110	0.6097(5)	0.9384(5)	0.5975(4)	0.0837(17)	1
C111	0.5972(6)	0.9714(5)	0.6532(4)	0.093(2)	1
C112	0.5040(6)	0.9751(4)	0.6917(4)	0.0853(17)	1
C113	0.4088(4)	0.9450(4)	0.6787(3)	0.0773(15)	1
C114	0.4088(6)	0.9068(4)	0.6215(4)	0.094(2)	1
C115	0.5192(9)	0.9018(4)	0.5773(3)	0.110(3)	1
C116	0.7307(7)	0.9468(7)	0.5598(6)	0.231(6)	1
F1	-0.36232(16)	0.32552(17)	0.92583(12)	0.0506(6)	1
F2	-0.53564(16)	0.2152(2)	0.93145(13)	0.0643(7)	1
F3	-0.52131(17)	0.07466(19)	0.86029(14)	0.0666(7)	1
F4	-0.32219(17)	0.05318(16)	0.77974(12)	0.0499(6)	1
F5	-0.14729(14)	0.16921(14)	0.76938(10)	0.0328(4)	1
F6	-0.19356(16)	0.50127(15)	0.83352(11)	0.0411(5)	1
F7	-0.16319(18)	0.57282(16)	0.94423(12)	0.0508(6)	1
F8	-0.10100(18)	0.44912(18)	1.07464(11)	0.0554(6)	1
F9	-0.06313(19)	0.25211(18)	1.09279(12)	0.0607(7)	1
F10	-0.08738(17)	0.18070(16)	0.98102(11)	0.0476(5)	1
F11	-0.28920(17)	0.43947(17)	0.55581(11)	0.0483(6)	1
F12	-0.31239(19)	0.34118(18)	0.46263(12)	0.0625(7)	1
F13	-0.1771(2)	0.18791(19)	0.45292(13)	0.0773(8)	1

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
F14	-0.0153(2)	0.13046(18)	0.54689(13)	0.0645(7)	1
F15	0.00892(15)	0.22969(14)	0.64404(10)	0.0364(5)	1
F16	0.00196(16)	0.55864(15)	0.59529(12)	0.0462(5)	1
F17	-0.0793(2)	0.73155(16)	0.60859(14)	0.0637(7)	1
F18	-0.2915(2)	0.73535(18)	0.67996(14)	0.0678(7)	1
F19	-0.41880(18)	0.5708(2)	0.72984(13)	0.0671(7)	1
F20	-0.33833(16)	0.39506(16)	0.71653(12)	0.0517(6)	1
F21	0.21609(17)	-0.03878(15)	0.85875(12)	0.0480(5)	1
F22	0.31243(17)	-0.06301(16)	0.97992(13)	0.0554(6)	1
F23	0.30669(17)	0.08123(17)	1.04583(11)	0.0546(6)	1
F24	0.19692(17)	0.25672(16)	0.98302(11)	0.0489(6)	1
F25	0.09367(14)	0.28134(13)	0.86210(10)	0.0319(4)	1
F26	-0.07000(17)	0.00060(16)	0.88435(12)	0.0493(6)	1
F27	-0.1416(2)	-0.14584(17)	0.84009(15)	0.0735(8)	1
F28	-0.0491(3)	-0.16604(18)	0.70687(17)	0.0863(9)	1
F29	0.1196(2)	-0.0418(2)	0.62104(14)	0.0779(8)	1
F30	0.19141(18)	0.10474(17)	0.66433(12)	0.0521(6)	1
F31	0.38456(15)	0.50212(15)	0.66116(12)	0.0419(5)	1
F32	0.38936(16)	0.67296(15)	0.68799(13)	0.0506(6)	1
F33	0.20579(19)	0.74718(15)	0.75012(13)	0.0543(6)	1
F34	0.00994(17)	0.63626(15)	0.78925(11)	0.0421(5)	1
F35	0.00561(14)	0.45931(13)	0.76573(10)	0.0317(4)	1
F36	0.16658(16)	0.38119(16)	0.55500(11)	0.0468(5)	1
F37	0.3266(2)	0.2951(2)	0.48443(12)	0.0640(7)	1
F38	0.50454(18)	0.21081(19)	0.55373(13)	0.0606(6)	1
F39	0.52187(17)	0.21376(18)	0.69331(12)	0.0535(6)	1
F40	0.36015(16)	0.29679(16)	0.76582(11)	0.0431(5)	1
N1	-0.1465(2)	0.3013(2)	0.84266(15)	0.0278(6)	1
N2	-0.1138(2)	0.3791(2)	0.65736(15)	0.0292(7)	1
N3	0.0894(2)	0.14290(19)	0.79428(14)	0.0275(6)	1
N4	0.1707(2)	0.3839(2)	0.70006(15)	0.0280(6)	1
Na1	0.51780(12)	0.75732(11)	0.73433(8)	0.0467(4)	1
Y1	0.00060(3)	0.29732(2)	0.74917(2)	0.02444(9)	1

1.2.8. [(BPFPA)₃Y(THF)]

Name der Messung	tla35_1
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.42 x 0.18 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ Z = 2
Zellkonstanten	a = 9.2951(9) Å α = 90°.
	b = 20.9663(14) Å β = 106.300(7)°.
	c = 11.0564(9) Å γ = 90°.
Volumen	2068.1(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	15446 Reflexe mit Θ zwischen 1.9 und 26.2°.
Summenformel	C ₄₀ H ₈ F ₃₀ N ₃ O Y
Molekulargewicht	2410.81
Dichte (berechnet)	1.936 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.586 mm ⁻¹
F(000)	1172

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	17821
Zahl der unabhängigen Reflexe	7996 [R(int) = 0.0316]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	100.0 %
Beobachtete Reflexe	6196[I>2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7996
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.9108 / 0.5555
Flack-Parameter	-0.019(4)
Restelektronendichte max./min.	0.261 / -0.389 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)
	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
	Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	7996 / 1 / 676
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.950
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0786
R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0342

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.1346(4)	0.98756(18)	0.3860(3)	0.0485(9)	1
C2	0.1986(5)	1.04276(19)	0.4487(4)	0.0537(9)	1
C3	0.1168(5)	1.08476(19)	0.4990(4)	0.0611(11)	1
C4	-0.0314(6)	1.0745(2)	0.4869(4)	0.0649(11)	1
C5	-0.1010(5)	1.0214(2)	0.4227(4)	0.0608(10)	1
C6	-0.0171(4)	0.97959(19)	0.3738(3)	0.0501(9)	1
C7	0.3467(3)	0.9236(2)	0.3698(3)	0.0485(8)	1
C8	0.4334(4)	0.9208(3)	0.4951(3)	0.0518(8)	1
C9	0.5755(5)	0.8946(2)	0.5293(4)	0.0611(11)	1
C10	0.6365(4)	0.8684(2)	0.4427(4)	0.0603(11)	1
C11	0.5541(5)	0.8687(2)	0.3176(4)	0.0579(10)	1
C12	0.4152(4)	0.89647(19)	0.2859(3)	0.0493(9)	1
C13	-0.2221(5)	1.0217(2)	-0.0098(4)	0.0543(11)	1
C14	-0.2484(5)	1.0528(2)	-0.1252(4)	0.0634(11)	1
C15	-0.3877(5)	1.0575(2)	-0.2103(4)	0.0639(11)	1
C16	-0.5084(5)	1.0327(2)	-0.1804(4)	0.0618(11)	1
C17	-0.4884(5)	1.0014(2)	-0.0685(4)	0.0597(11)	1
C18	-0.3479(5)	0.9966(2)	0.0141(3)	0.0560(10)	1
C19	0.0004(5)	1.0679(2)	0.1175(3)	0.0565(10)	1
C20	-0.0619(7)	1.1221(2)	0.1584(4)	0.0736(14)	1
C21	0.0243(9)	1.1736(2)	0.2089(5)	0.0891(18)	1
C22	0.1747(9)	1.1748(2)	0.2240(4)	0.0906(19)	1
C23	0.2412(6)	1.1227(3)	0.1867(4)	0.0731(15)	1
C24	0.1534(5)	1.0713(2)	0.1338(4)	0.0568(10)	1
C25	-0.2224(5)	0.8187(2)	0.0188(4)	0.0484(9)	1
C26	-0.3645(4)	0.7982(2)	-0.0395(4)	0.0584(10)	1
C27	-0.4021(5)	0.7368(2)	-0.0160(4)	0.0626(11)	1
C28	-0.2978(6)	0.6999(2)	0.0635(5)	0.0662(12)	1
C29	-0.1539(5)	0.7216(2)	0.1216(4)	0.0575(10)	1
C30	-0.1102(4)	0.78361(19)	0.1024(3)	0.0497(9)	1
C31	0.1414(4)	0.78093(18)	0.2413(3)	0.0490(8)	1
C32	0.2537(6)	0.7508(2)	0.2034(4)	0.0674(12)	1
C33	0.3785(6)	0.7251(2)	0.2842(6)	0.0771(14)	1
C34	0.3936(6)	0.7279(2)	0.4102(5)	0.0794(15)	1
C35	0.2853(8)	0.7555(3)	0.4538(4)	0.0901(19)	1
C36	0.1602(6)	0.7820(2)	0.3694(4)	0.0696(12)	1
C101	0.1629(8)	0.8519(3)	-0.1193(5)	0.0974(19)	1
C102	0.1508(15)	0.8665(3)	-0.2526(6)	0.182(5)	1
C103	0.0596(6)	0.9190(5)	-0.2931(4)	0.120(2)	1
C104	0.0340(6)	0.9509(3)	-0.1804(4)	0.0889(17)	1
F1	0.3403(3)	1.05674(12)	0.4563(2)	0.0631(6)	1
F2	0.1829(3)	1.13770(12)	0.5575(3)	0.0824(8)	1
F3	-0.1111(4)	1.11544(14)	0.5358(3)	0.0914(9)	1
F4	-0.2465(3)	1.01017(14)	0.4085(3)	0.0790(7)	1
F5	-0.0858(2)	0.92798(11)	0.30659(18)	0.0572(5)	1
F6	0.3769(3)	0.94145(11)	0.58761(19)	0.0649(6)	1
F7	0.6530(3)	0.89388(13)	0.6526(2)	0.0784(8)	1
F8	0.7745(3)	0.84226(16)	0.4775(3)	0.0845(9)	1
F9	0.6100(3)	0.84233(14)	0.2301(2)	0.0741(7)	1
F10	0.3307(2)	0.89408(10)	0.16113(18)	0.0551(5)	1
F11	-0.1311(3)	1.07912(14)	-0.1567(3)	0.0862(9)	1
F12	-0.4026(4)	1.08532(14)	-0.3223(2)	0.0909(9)	1
F13	-0.6465(3)	1.03871(13)	-0.2600(2)	0.0793(8)	1
F14	-0.6067(3)	0.97611(17)	-0.0405(3)	0.0924(9)	1
F15	-0.3355(3)	0.96541(15)	0.1238(2)	0.0790(8)	1
F16	-0.2068(4)	1.12297(14)	0.1538(3)	0.0953(10)	1
F17	-0.0389(5)	1.22396(15)	0.2505(3)	0.1314(16)	1
F18	0.2610(5)	1.22552(15)	0.2733(3)	0.1280(15)	1
F19	0.3901(4)	1.12057(16)	0.1997(3)	0.0964(10)	1
F20	0.2185(3)	1.01939(12)	0.0962(2)	0.0647(6)	1
F21	-0.4633(3)	0.83660(14)	-0.1170(3)	0.0769(8)	1
F22	-0.5418(3)	0.71465(15)	-0.0716(3)	0.0852(8)	1
F23	-0.3312(3)	0.63866(13)	0.0858(3)	0.0879(8)	1
F24	-0.0578(3)	0.68184(12)	0.1989(3)	0.0767(8)	1
F25	-0.1847(2)	0.88083(10)	-0.0027(2)	0.0569(5)	1
F26	0.2382(5)	0.74529(17)	0.0792(3)	0.1123(13)	1
F27	0.4849(4)	0.69794(18)	0.2404(4)	0.1217(14)	1
F28	0.5169(4)	0.70359(17)	0.4921(4)	0.1266(14)	1
F29	0.3017(6)	0.7594(2)	0.5763(3)	0.162(2)	1
F30	0.0581(5)	0.81029(18)	0.4136(3)	0.1186(14)	1
N1	0.2017(3)	0.94519(15)	0.3209(3)	0.0477(7)	1
N2	-0.0778(4)	1.01211(15)	0.0718(3)	0.0529(8)	1
N3	0.0245(3)	0.81416(15)	0.1546(3)	0.0508(7)	1
O1	0.0950(3)	0.90697(14)	-0.0749(2)	0.0588(7)	1
Y1	0.06031(4)	0.92014(2)	0.12039(3)	0.04524(9)	1

1.2.9. [Lu(CH(SiMe₃)₂)₃ · C₅H₁₂]

Name der Messung	tlb14
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.25 x 0.06 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	P 3 c
Zellkonstanten	Z = 6 a = 16.2353(6) Å α = 90°. b = 16.2353(6) Å β = 90°. c = 8.6116(4) Å γ = 120°.
Volumen	1965.78(14) Å ³
Bestimmung der Zelle	28351 Reflexe mit Θ zwischen 1.5 und 27.1°.
Summenformel	C ₇ H ₁₉ Lu _{0.33} Si ₂
Molekulargewicht	217.73
Dichte (berechnet)	1.104 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.700 mm ⁻¹
F(000)	676

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	22183
Zahl der unabhängigen Reflexe	2801 [R(int) = 0.0267]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	100.0 %
Beobachtete Reflexe	2674[I>2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2801
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.7557 / 0.7121
Flack-Parameter	-0.010(6)
Restelektronendichte max./min.	0.358 / -0.262 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	gemischt
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	2801 / 1 / 101
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	1.026
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0355
R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0146

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.75984(17)	0.48643(16)	0.1632(3)	0.0329(5)	1
C2	0.8138(3)	0.6745(2)	0.3439(5)	0.0685(10)	1
C3	0.6208(2)	0.5616(2)	0.2032(4)	0.0586(8)	1
C4	0.6777(3)	0.4857(3)	0.4800(4)	0.0656(9)	1
C5	0.8010(2)	0.6263(2)	-0.1134(3)	0.0565(7)	1
C6	0.9664(2)	0.6206(2)	0.0361(4)	0.0604(8)	1
C8	0.8213(2)	0.4523(2)	-0.1490(3)	0.0438(6)	1
Si1	0.71983(5)	0.55074(5)	0.29163(8)	0.03900(15)	1
Si2	0.83592(5)	0.54819(5)	-0.00561(8)	0.03745(14)	1
Lu1	0.6667	0.3333	0.06973(3)	0.02877(4)	1

Das im Kristall enthaltene Pentanmolekül wurde mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpakets entfernt.

1.2.10. [(BPFPA)₂Y(N(SiMe₃)₂(THF))]

Name der Messung	tle20
Habitus, Farbe	Quader, farblos
Kristallgröße	0.38 x 0.23 x 0.11 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /a
Zellkonstanten	Z = 12 a = 21.3232(14) Å α = 90°. b = 15.9860(7) Å β = 100.777(6)°. c = 34.577(3) Å γ = 90°.
Volumen	11578.3(13) Å ³
Bestimmung der Zelle	20171 Reflexe mit Θ zwischen 1.6 und 26.4°.
Summenformel	C ₃₄ H ₂₆ F ₂₀ N ₃ O Si ₂ Y
Molekulargewicht	1017.67
Dichte (berechnet)	1.751 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.705 mm ⁻¹
F(000)	6072

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	79224
Zahl der unabhängigen Reflexe	22448 [R(int) = 0.0506]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	100.0 %
Beobachtete Reflexe	6886[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	22448
Extinktionskoeffizient	X = 0.00071(4)
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.7772 / 0.5818
Restelektronendichte max./min.	0.487 / -0.413 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	22448 / 0 / 1649
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.794
R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.1359
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0357

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C01	0.4059(3)	0.3191(4)	0.3279(2)	0.0291(15)	1
C02	0.4540(4)	0.3460(4)	0.30840(19)	0.0351(17)	1
C03	0.5059(4)	0.3936(5)	0.3238(2)	0.0415(18)	1
C04	0.5107(4)	0.4185(5)	0.3619(3)	0.047(2)	1
C05	0.4657(4)	0.3923(4)	0.3844(2)	0.0326(16)	1
C06	0.4162(4)	0.3440(4)	0.36752(16)	0.0308(16)	1
C07	0.3025(4)	0.2553(5)	0.3219(2)	0.0396(19)	1
C08	0.2657(4)	0.3223(5)	0.3301(2)	0.0440(19)	1
C09	0.2090(4)	0.3099(6)	0.3422(2)	0.048(2)	1
C10	0.1864(4)	0.2304(6)	0.3466(2)	0.046(2)	1
C11	0.2223(4)	0.1634(5)	0.3383(2)	0.0385(18)	1
C12	0.2797(4)	0.1757(4)	0.32730(19)	0.0336(17)	1
C13	0.2335(4)	0.0864(4)	0.2396(2)	0.0351(17)	1
C14	0.2857(4)	0.0293(5)	0.24589(19)	0.0371(18)	1
C15	0.2807(3)	-0.0548(4)	0.25655(18)	0.0272(14)	1
C16	0.2216(4)	-0.0814(4)	0.2642(2)	0.0382(17)	1
C17	0.1691(4)	-0.0268(5)	0.2572(2)	0.0356(17)	1
C18	0.1772(4)	0.0577(4)	0.24741(18)	0.0320(16)	1
C19	0.2011(4)	0.2181(5)	0.2081(2)	0.0391(18)	1
C20	0.2013(4)	0.3054(4)	0.2134(2)	0.0371(17)	1
C21	0.1565(5)	0.3578(5)	0.1931(2)	0.047(2)	1
C22	0.1085(4)	0.3279(5)	0.16476(19)	0.0354(17)	1
C23	0.1066(4)	0.2448(4)	0.1577(2)	0.0342(17)	1
C24	0.1502(4)	0.1913(4)	0.1777(2)	0.0348(17)	1
C25	0.3635(5)	0.4661(4)	0.2300(2)	0.048(2)	1
C26	0.4725(4)	0.4053(5)	0.1901(3)	0.046(2)	1
C27	0.3462(5)	0.4577(5)	0.1405(2)	0.054(2)	1
C28	0.4033(4)	0.2436(6)	0.1165(3)	0.057(2)	1
C29	0.2609(4)	0.2735(5)	0.1135(2)	0.0403(19)	1
C30	0.3296(4)	0.1270(3)	0.15722(17)	0.0374(19)	1
C31	0.4697(4)	0.0988(4)	0.2856(2)	0.0359(17)	1
C32	0.5297(4)	0.1420(5)	0.3067(2)	0.0376(17)	1
C33	0.5603(4)	0.1782(5)	0.2734(2)	0.048(2)	1
C34	0.5060(4)	0.1748(5)	0.2360(2)	0.0400(18)	1
C35	0.4264(4)	0.8181(5)	0.00696(18)	0.0380(18)	1
C36	0.3782(3)	0.8466(4)	0.0265(2)	0.0339(16)	1
C37	0.3273(4)	0.8943(5)	0.0097(2)	0.0360(17)	1
C38	0.3188(4)	0.9184(5)	-0.0303(2)	0.0401(18)	1
C39	0.3646(4)	0.8954(4)	-0.0509(2)	0.0411(19)	1
C40	0.4168(4)	0.8439(5)	-0.0331(2)	0.0421(19)	1
C41	0.5291(4)	0.7585(4)	0.0112(2)	0.0356(17)	1
C42	0.5544(4)	0.6797(5)	0.0071(2)	0.0410(19)	1
C43	0.6114(4)	0.6658(5)	-0.0069(2)	0.046(2)	1
C44	0.6474(4)	0.7344(5)	-0.0134(2)	0.0398(18)	1
C45	0.6267(4)	0.8110(5)	-0.0103(2)	0.0435(19)	1
C46	0.5699(4)	0.8238(5)	0.0028(2)	0.0417(19)	1
C47	0.6331(4)	0.7168(4)	0.1249(2)	0.0288(15)	1
C48	0.6303(4)	0.8030(4)	0.11905(16)	0.0296(15)	1
C49	0.6747(4)	0.8575(4)	0.1385(2)	0.0382(18)	1
C50	0.7232(4)	0.8268(5)	0.1659(2)	0.0424(19)	1
C51	0.7286(4)	0.7399(4)	0.17626(18)	0.0306(15)	1
C52	0.6801(4)	0.6894(4)	0.1543(2)	0.0356(17)	1
C53	0.5981(3)	0.5884(4)	0.09457(18)	0.0292(15)	1
C54	0.5499(4)	0.5278(5)	0.0872(2)	0.0378(17)	1
C55	0.5538(4)	0.4473(4)	0.0751(2)	0.0366(18)	1
C56	0.6114(4)	0.4174(4)	0.07056(19)	0.0376(18)	1
C57	0.6637(4)	0.4724(4)	0.07453(18)	0.0278(15)	1
C58	0.6563(4)	0.5530(4)	0.0865(2)	0.0340(16)	1
C59	0.5016(4)	0.6291(5)	0.1760(2)	0.0419(18)	1
C60	0.4286(4)	0.7438(6)	0.2169(2)	0.048(2)	1
C61	0.5702(4)	0.7717(5)	0.2191(2)	0.0404(18)	1
C62	0.4859(5)	0.9556(5)	0.1905(3)	0.053(2)	1
C63	0.3611(4)	0.9032(5)	0.1438(2)	0.0430(19)	1
C64	0.4722(5)	0.9635(6)	0.1059(3)	0.067(3)	1
C65	0.3633(4)	0.5999(5)	0.0471(2)	0.0433(19)	1
C66	0.3005(4)	0.6421(5)	0.0281(3)	0.050(2)	1
C67	0.2736(4)	0.6740(7)	0.0623(3)	0.058(3)	1
C68	0.3263(4)	0.6735(5)	0.0965(2)	0.0402(18)	1
C69	0.2593(4)	0.6813(4)	0.3393(2)	0.0355(17)	1
C70	0.2124(4)	0.6544(5)	0.3581(2)	0.0377(17)	1
C71	0.1606(4)	0.6040(4)	0.3411(2)	0.0369(17)	1
C72	0.1561(4)	0.5801(5)	0.3032(2)	0.0361(17)	1
C73	0.2020(4)	0.6091(5)	0.28384(19)	0.046(2)	1
C74	0.2525(4)	0.6554(5)	0.3005(2)	0.0374(17)	1

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C75	0.3655(4)	0.7402(4)	0.34565(19)	0.0331(17)	1
C76	0.3853(3)	0.8202(5)	0.3400(2)	0.0365(17)	1
C77	0.4427(4)	0.8375(5)	0.3292(2)	0.0416(19)	1
C78	0.4795(4)	0.7737(6)	0.3202(2)	0.050(2)	1
C79	0.4586(4)	0.6888(5)	0.3241(2)	0.0405(19)	1
C80	0.4021(3)	0.6749(4)	0.3373(2)	0.0322(15)	1
C81	0.4666(4)	0.7850(4)	0.4579(2)	0.0319(16)	1
C82	0.4641(4)	0.6993(5)	0.4518(2)	0.0389(17)	1
C83	0.5076(4)	0.6420(5)	0.4724(2)	0.0354(17)	1
C84	0.5584(4)	0.6727(4)	0.5006(2)	0.0349(16)	1
C85	0.5590(4)	0.7556(6)	0.5080(2)	0.046(2)	1
C86	0.5154(3)	0.8125(5)	0.48924(19)	0.0343(17)	1
C87	0.4312(4)	0.9168(4)	0.42624(19)	0.0328(17)	1
C88	0.3814(3)	0.9712(4)	0.4201(2)	0.0273(14)	1
C89	0.3879(4)	1.0511(5)	0.4082(2)	0.044(2)	1
C90	0.4467(4)	1.0811(4)	0.4026(2)	0.0395(19)	1
C91	0.4945(5)	1.0285(6)	0.4082(3)	0.053(2)	1
C92	0.4907(4)	0.9475(5)	0.4199(2)	0.0403(18)	1
C93	0.1963(5)	0.5994(6)	0.4756(3)	0.063(3)	1
C94	0.3075(4)	0.5359(5)	0.4377(3)	0.046(2)	1
C95	0.3192(5)	0.5440(5)	0.5247(3)	0.065(3)	1
C96	0.3358(5)	0.8733(6)	0.5094(3)	0.058(2)	1
C97	0.4031(4)	0.7238(6)	0.5533(3)	0.052(2)	1
C98	0.2607(4)	0.7552(6)	0.5501(2)	0.044(2)	1
C99	0.1610(4)	0.8247(5)	0.4307(2)	0.0427(19)	1
C100	0.1063(5)	0.8295(7)	0.3954(3)	0.074(3)	1
C101	0.1347(4)	0.8609(6)	0.3612(2)	0.050(2)	1
C102	0.1960(4)	0.8982(5)	0.3806(2)	0.0396(18)	1
F01	0.4490(2)	0.3214(3)	0.26942(12)	0.0368(10)	1
F02	0.5495(2)	0.4179(3)	0.30316(13)	0.0481(12)	1
F03	0.5619(3)	0.4654(3)	0.38021(14)	0.0530(13)	1
F04	0.4729(3)	0.4146(3)	0.42222(13)	0.0496(12)	1
F05	0.3742(2)	0.3208(3)	0.38988(12)	0.0408(10)	1
F06	0.2835(2)	0.4025(3)	0.32609(14)	0.0484(12)	1
F07	0.1732(3)	0.3758(3)	0.35154(16)	0.0556(13)	1
F08	0.1309(2)	0.2166(4)	0.35878(15)	0.0564(13)	1
F09	0.2024(3)	0.0852(3)	0.34265(14)	0.0539(13)	1
F10	0.3164(2)	0.1114(3)	0.31981(12)	0.0399(10)	1
F11	0.34360(19)	0.0594(2)	0.24264(12)	0.0337(9)	1
F12	0.3310(2)	-0.1037(3)	0.26325(14)	0.0438(11)	1
F13	0.2143(3)	-0.1612(3)	0.27539(13)	0.0457(11)	1
F14	0.1128(2)	-0.0538(3)	0.26426(14)	0.0458(11)	1
F15	0.1264(2)	0.1056(3)	0.24508(13)	0.0394(10)	1
F16	0.2515(2)	0.3334(2)	0.24132(11)	0.0366(10)	1
F17	0.1616(3)	0.4392(3)	0.20235(14)	0.0477(12)	1
F18	0.0639(2)	0.3800(3)	0.14683(13)	0.0485(12)	1
F19	0.0609(2)	0.2132(3)	0.12923(13)	0.0423(11)	1
F21	0.3839(2)	0.8214(3)	0.06379(12)	0.0400(10)	1
F22	0.2836(3)	0.9182(3)	0.03041(14)	0.0516(12)	1
F23	0.2706(2)	0.9658(3)	-0.04780(14)	0.0517(13)	1
F24	0.3617(3)	0.9155(3)	-0.08883(13)	0.0473(12)	1
F25	0.4592(2)	0.8190(3)	-0.05647(13)	0.0448(11)	1
F26	0.5175(2)	0.6125(3)	0.01297(12)	0.0405(10)	1
F27	0.6294(3)	0.5852(3)	-0.00993(13)	0.0507(12)	1
F28	0.7026(2)	0.7168(3)	-0.02523(14)	0.0540(13)	1
F29	0.6600(2)	0.8777(3)	-0.01844(15)	0.0536(13)	1
F30	0.5500(2)	0.9036(3)	0.00794(15)	0.0487(12)	1
F31	0.5826(2)	0.8339(3)	0.09134(13)	0.0453(11)	1
F32	0.6708(3)	0.9406(3)	0.13097(14)	0.0544(14)	1
F33	0.7692(3)	0.8797(3)	0.18654(14)	0.0488(12)	1
F34	0.7732(2)	0.7126(3)	0.20395(12)	0.0415(11)	1
F35	0.6845(2)	0.6085(3)	0.16518(12)	0.0384(10)	1
F36	0.4892(2)	0.5588(3)	0.09009(12)	0.0393(10)	1
F37	0.5020(2)	0.3970(2)	0.07034(12)	0.0387(10)	1
F38	0.6189(3)	0.3385(3)	0.05821(15)	0.0510(12)	1
F39	0.7206(2)	0.4439(3)	0.06890(15)	0.0531(13)	1
F40	0.7075(2)	0.6056(3)	0.08885(13)	0.0424(11)	1
F41	0.2177(2)	0.6785(3)	0.39732(12)	0.0397(10)	1
F42	0.1172(2)	0.5827(3)	0.36383(14)	0.0483(12)	1
F43	0.1051(3)	0.5338(3)	0.28660(14)	0.0538(13)	1
F44	0.1947(2)	0.5858(3)	0.24511(12)	0.0475(12)	1
F45	0.2924(2)	0.6804(3)	0.27697(11)	0.0411(10)	1
F46	0.3512(2)	0.8889(3)	0.34618(14)	0.0473(12)	1
F47	0.4635(3)	0.9161(3)	0.32312(14)	0.0509(12)	1
F48	0.5362(3)	0.7817(4)	0.30814(15)	0.0581(14)	1
F49	0.4922(3)	0.6246(4)	0.31476(15)	0.0587(14)	1

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
F50	0.3835(2)	0.5968(3)	0.34103(14)	0.0465(11)	1
F51	0.4148(2)	0.6674(3)	0.42503(13)	0.0450(11)	1
F52	0.5037(3)	0.5610(3)	0.46441(14)	0.0544(13)	1
F53	0.6030(2)	0.6221(3)	0.51917(13)	0.0475(11)	1
F54	0.6061(2)	0.7877(3)	0.53706(13)	0.0499(12)	1
F55	0.5194(2)	0.8931(3)	0.49905(13)	0.0424(11)	1
F56	0.3230(2)	0.9414(3)	0.42286(12)	0.0378(10)	1
F57	0.3360(2)	1.1026(3)	0.40338(13)	0.0412(10)	1
F58	0.4526(2)	1.1608(3)	0.39175(15)	0.0490(12)	1
F59	0.5527(2)	1.0545(3)	0.40155(14)	0.0439(11)	1
F60	0.5405(2)	0.8939(3)	0.42242(13)	0.0419(10)	1
F20	0.1488(2)	0.1076(3)	0.16717(12)	0.0403(10)	1
N1	0.3590(3)	0.2677(4)	0.30624(16)	0.0349(14)	1
N2	0.2490(3)	0.1668(4)	0.23034(17)	0.0346(14)	1
N3	0.3559(3)	0.2988(4)	0.18902(17)	0.0322(13)	1
N4	0.4738(3)	0.7701(4)	0.0272(2)	0.0423(16)	1
N5	0.5852(3)	0.6690(3)	0.10359(18)	0.0322(13)	1
N6	0.4753(3)	0.7975(4)	0.14359(18)	0.0365(15)	1
N7	0.3082(3)	0.7308(3)	0.36072(16)	0.0303(13)	1
N8	0.4178(3)	0.8329(4)	0.43639(16)	0.0333(14)	1
N9	0.3086(3)	0.7032(4)	0.47717(18)	0.0383(15)	1
O1	0.4490(3)	0.1526(3)	0.25168(16)	0.0396(12)	1
O2	0.3843(2)	0.6529(3)	0.08221(13)	0.0332(11)	1
O3	0.2188(3)	0.8490(3)	0.41545(15)	0.0375(12)	1
Si1	0.38337(12)	0.39990(13)	0.18811(7)	0.0401(5)	1
Si2	0.33949(11)	0.24144(13)	0.14595(6)	0.0354(5)	1
Si3	0.49400(11)	0.74218(13)	0.18740(6)	0.0363(5)	1
Si4	0.44982(12)	0.90020(14)	0.14529(7)	0.0442(5)	1
Si5	0.32728(11)	0.75822(13)	0.52087(6)	0.0366(5)	1
Si6	0.28356(12)	0.59926(13)	0.47837(7)	0.0404(5)	1
Y1	0.35189(4)	0.22268(4)	0.24150(2)	0.03193(17)	1
Y2	0.48133(4)	0.72286(4)	0.09177(2)	0.03178(17)	1
Y3	0.31470(4)	0.77719(4)	0.42513(2)	0.03182(16)	1

1.2.11. [(BPFPA)₃Sm(THF)₂ · 3.5 C₆H₆]

Name der Messung	tle26
Habitus, Farbe	Plättchen, gelb
Kristallgröße	0.48 x 0.3 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zellkonstanten	Z = 2 a = 11.1702(13) Å α = 80.215(15)°. b = 15.542(2) Å β = 80.713(14)°. c = 19.131(2) Å γ = 71.902(14)°.
Volumen	3090.1(7) Å ³
Bestimmung der Zelle	7996 Reflexe mit Θ zwischen 2.0 und 26°.
Summenformel	C ₆₅ H ₃₇ F ₃₀ N ₃ O ₂ Sm
Molekulargewicht	1612.33
Dichte (berechnet)	1.733 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.090 mm ⁻¹
F(000)	1592

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	30639
Zahl der unabhängigen Reflexe	11325 [R(int) = 0.0413]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	94.2 %
Beobachtete Reflexe	9045[I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	11325
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.7398 / 0.7143
Restelektronendichte max./min.	0.789 / -1.124 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	11325 / 0 / 910
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.917
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0705
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0285

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.3212(3)	0.2077(2)	0.55564(14)	0.0238(7)	1
C2	0.4272(3)	0.1912(2)	0.59029(15)	0.0281(7)	1
C3	0.5232(3)	0.2308(2)	0.56482(17)	0.0335(8)	1
C4	0.5180(3)	0.2871(2)	0.50099(17)	0.0342(8)	1
C5	0.4158(3)	0.3048(2)	0.46458(15)	0.0302(8)	1
C6	0.3188(3)	0.2674(2)	0.49165(15)	0.0263(7)	1
C7	0.1792(3)	0.1339(2)	0.53406(14)	0.0237(7)	1
C8	0.0513(3)	0.1471(2)	0.53451(14)	0.0237(7)	1
C9	-0.0032(3)	0.1178(2)	0.48714(15)	0.0275(7)	1
C10	0.0765(3)	0.0700(2)	0.43470(15)	0.0322(8)	1
C11	0.2046(3)	0.0518(2)	0.43277(16)	0.0315(8)	1
C12	0.2566(3)	0.0812(2)	0.48160(15)	0.0274(7)	1
C13	0.1740(3)	0.0705(2)	0.85113(14)	0.0264(7)	1
C14	0.0945(3)	0.1491(2)	0.87829(15)	0.0297(7)	1
C15	0.0501(3)	0.1552(2)	0.94914(16)	0.0366(8)	1
C16	0.0862(4)	0.0793(3)	0.99786(16)	0.0409(9)	1
C17	0.1627(4)	-0.0001(3)	0.97465(17)	0.0413(9)	1
C18	0.2039(3)	-0.0051(2)	0.90298(16)	0.0340(8)	1
C19	0.3060(3)	0.0074(2)	0.74931(15)	0.0242(7)	1
C20	0.2930(3)	-0.0293(2)	0.69022(15)	0.0281(7)	1
C21	0.3929(4)	-0.0919(2)	0.65627(16)	0.0358(8)	1
C22	0.5077(3)	-0.1206(2)	0.68137(17)	0.0371(9)	1
C23	0.5257(3)	-0.0864(2)	0.73924(17)	0.0349(8)	1
C24	0.4255(3)	-0.0224(2)	0.77138(16)	0.0297(7)	1
C25	-0.1394(3)	0.37454(19)	0.63978(15)	0.0243(7)	1
C26	-0.0671(3)	0.3899(2)	0.57529(16)	0.0266(7)	1
C27	-0.1179(3)	0.4282(2)	0.51265(15)	0.0309(7)	1
C28	-0.2466(4)	0.4549(2)	0.51195(17)	0.0357(8)	1
C29	-0.3235(3)	0.4405(2)	0.57400(18)	0.0343(8)	1
C30	-0.2692(3)	0.4011(2)	0.63586(16)	0.0291(7)	1
C31	-0.1377(3)	0.3791(2)	0.76125(15)	0.0282(7)	1
C32	-0.1924(3)	0.3406(2)	0.82383(16)	0.0326(8)	1
C33	-0.2433(4)	0.3864(3)	0.88264(17)	0.0425(9)	1
C34	-0.2414(4)	0.4748(3)	0.87965(19)	0.0473(10)	1
C35	-0.1894(4)	0.5162(3)	0.8191(2)	0.0478(10)	1
C36	-0.1382(4)	0.4685(2)	0.76134(17)	0.0370(8)	1
C37	-0.0652(4)	0.0367(3)	0.78680(18)	0.0413(9)	1
C38	-0.1853(4)	0.0124(3)	0.7871(2)	0.0460(10)	1
C39	-0.2768(3)	0.1026(2)	0.76053(17)	0.0375(8)	1
C40	-0.1922(3)	0.1443(2)	0.70477(16)	0.0296(7)	1
C41	0.2222(4)	0.3752(2)	0.68138(19)	0.0428(9)	1
C42	0.3010(6)	0.4085(3)	0.7201(2)	0.0690(14)	1
C43	0.3894(5)	0.3221(4)	0.7541(3)	0.0740(15)	1
C44	0.3102(4)	0.2587(3)	0.77228(19)	0.0463(9)	1
C101	0.5113(7)	0.4280(5)	0.2220(3)	0.106(3)	1
C102	0.4835(6)	0.3517(5)	0.2222(3)	0.0927(19)	1
C103	0.5266(8)	0.3031(4)	0.1672(3)	0.101(2)	1
C104	0.6022(7)	0.3286(4)	0.1115(3)	0.099(2)	1
C105	0.6336(8)	0.4044(5)	0.1083(3)	0.106(2)	1
C106	0.5875(9)	0.4580(4)	0.1637(4)	0.120(3)	1
C111	0.9523(11)	0.2274(5)	0.2169(4)	0.120(3)	1
C112	0.8353(8)	0.2444(5)	0.2521(4)	0.112(2)	1
C113	0.8162(9)	0.2767(6)	0.3135(5)	0.129(3)	1
C114	0.9037(16)	0.2925(6)	0.3411(4)	0.145(5)	1
C115	1.0201(12)	0.2775(7)	0.3093(8)	0.155(5)	1
C116	1.0483(9)	0.2424(5)	0.2452(8)	0.146(5)	1
C121	0.4789(6)	0.1456(5)	0.9421(3)	0.093(2)	1
C122	0.3900(6)	0.1197(5)	0.9889(4)	0.112(3)	1
C123	0.3182(7)	0.1761(6)	1.0377(4)	0.118(3)	1
C124	0.3333(7)	0.2613(5)	1.0318(4)	0.118(3)	1
C125	0.4258(7)	0.2839(4)	0.9836(4)	0.102(2)	1
C126	0.4992(6)	0.2251(4)	0.9399(3)	0.0826(16)	1
C131	0.9497(8)	0.4820(6)	0.0695(5)	0.123(3)	1
C132	1.0437(9)	0.4319(6)	-0.0397(6)	0.136(3)	1
C133	0.9944(9)	0.4151(6)	0.0291(6)	0.133(3)	1
N1	0.2232(2)	0.16893(17)	0.58412(11)	0.0234(5)	1
N2	0.2037(2)	0.07566(17)	0.77753(12)	0.0250(6)	1
N3	-0.0825(2)	0.33116(17)	0.70183(12)	0.0255(6)	1
O1	-0.0681(2)	0.11426(14)	0.73100(10)	0.0264(5)	1
O2	0.2250(2)	0.28368(15)	0.71693(10)	0.0326(5)	1
F1	0.43998(19)	0.13313(14)	0.65176(9)	0.0416(5)	1
F2	0.6224(2)	0.21317(16)	0.60146(12)	0.0526(6)	1
F3	0.6132(2)	0.32309(15)	0.47491(11)	0.0506(6)	1
F4	0.4095(2)	0.35938(13)	0.40203(9)	0.0442(5)	1

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
F5	0.21990(18)	0.28862(12)	0.45434(8)	0.0338(4)	1
F6	-0.02752(16)	0.19562(12)	0.58633(8)	0.0285(4)	1
F7	-0.12810(18)	0.13548(14)	0.49177(10)	0.0387(5)	1
F8	0.0282(2)	0.03944(15)	0.38737(10)	0.0451(5)	1
F9	0.2834(2)	0.00271(15)	0.38320(10)	0.0494(6)	1
F10	0.38271(18)	0.05890(13)	0.47847(10)	0.0391(5)	1
F11	0.05603(19)	0.22465(12)	0.82953(8)	0.0348(5)	1
F12	-0.0269(2)	0.23386(15)	0.96945(10)	0.0528(6)	1
F13	0.0453(2)	0.08431(17)	1.06783(9)	0.0581(6)	1
F14	0.1957(2)	-0.07536(16)	1.02191(10)	0.0599(7)	1
F15	0.2717(2)	-0.08782(13)	0.88412(10)	0.0469(5)	1
F16	0.17908(19)	-0.00115(13)	0.66521(9)	0.0357(4)	1
F17	0.3740(2)	-0.12417(15)	0.59953(10)	0.0519(6)	1
F18	0.6054(2)	-0.18313(14)	0.65016(11)	0.0538(6)	1
F19	0.6387(2)	-0.11388(15)	0.76375(11)	0.0501(5)	1
F20	0.44794(19)	0.01229(13)	0.82631(9)	0.0393(5)	1
F21	0.06023(18)	0.36354(13)	0.57443(9)	0.0374(5)	1
F22	-0.0420(2)	0.44108(15)	0.45235(9)	0.0457(5)	1
F23	-0.2976(2)	0.49258(15)	0.45121(11)	0.0540(6)	1
F24	-0.4488(2)	0.46400(15)	0.57434(12)	0.0505(5)	1
F25	-0.34815(18)	0.38500(14)	0.69516(10)	0.0397(5)	1
F26	-0.1998(2)	0.25492(13)	0.82876(10)	0.0458(5)	1
F27	-0.2960(3)	0.34535(17)	0.94117(11)	0.0622(7)	1
F28	-0.2911(3)	0.51944(18)	0.93669(12)	0.0723(8)	1
F29	-0.1867(3)	0.60195(16)	0.81623(14)	0.0756(8)	1
F30	-0.0887(2)	0.51250(14)	0.70247(11)	0.0513(6)	1
Sm01	0.09067(2)	0.19633(1)	0.69479(1)	0.02101(5)	1

1.2.12. [(BPFPA)₃La(THF)₂]

Name der Messung	tle22	
Habitus, Farbe	Quader, farblos	
Kristallgröße	0.39 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	Z = 4
Zellkonstanten	a = 11.2671(11) Å	α = 90°.
	b = 20.4116(17) Å	β = 106.067(11)°.
	c = 19.9020(17) Å	γ = 90°.
Volumen	4398.3(7) Å ³	
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit Θ zwischen 2.1 und 26°.	
Summenformel	C ₄₄ H ₁₆ F ₃₀ La N ₃ O ₂	
Molekulargewicht	1327.51	
Dichte (berechnet)	2.005 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.145 mm ⁻¹	
F(000)	2576	
Strukturlösung und Verfeinerung:		
Anzahl der Reflexe	35247	
Zahl der unabhängigen Reflexe	8239 [R(int) = 0.0373]	
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	96.2 %	
Beobachtete Reflexe	6694[I>2σ(I)]	
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8239	
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)	
Max. / min. Transmission	0.6926 / 0.6641	
Restelektronendichte max./min.	0.704 / -0.605 e·Å ⁻³	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²	
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert	
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)	
	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
	Diamond 3.11, IPDS-I Software	
Reflexe / restraints / Parameter	8239 / 0 / 721	
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	1.026	
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0694	
R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0245	

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.1298(2)	0.33370(12)	0.10338(14)	0.0248(6)	1
C2	0.0421(2)	0.36143(12)	0.13175(14)	0.0241(6)	1
C3	-0.0698(2)	0.33309(13)	0.12945(16)	0.0293(6)	1
C4	-0.1006(3)	0.27416(14)	0.09542(17)	0.0360(7)	1
C5	-0.0171(3)	0.24468(14)	0.06671(17)	0.0371(7)	1
C6	0.0967(3)	0.27250(13)	0.07219(16)	0.0313(6)	1
C7	0.3077(2)	0.35627(12)	0.06375(14)	0.0230(6)	1
C8	0.4361(2)	0.35968(12)	0.08520(14)	0.0241(6)	1
C9	0.5111(2)	0.35436(13)	0.04176(16)	0.0278(6)	1
C10	0.4588(3)	0.34481(13)	-0.02847(16)	0.0311(6)	1
C11	0.3326(3)	0.34179(14)	-0.05303(15)	0.0322(7)	1
C12	0.2593(3)	0.34862(13)	-0.00846(15)	0.0287(6)	1
C13	0.5985(2)	0.51221(11)	0.21689(14)	0.0208(5)	1
C14	0.5716(2)	0.50594(12)	0.14467(14)	0.0231(6)	1
C15	0.6608(3)	0.50505(13)	0.10895(15)	0.0280(6)	1
C16	0.7832(3)	0.51114(13)	0.14523(17)	0.0310(7)	1
C17	0.8149(2)	0.51706(14)	0.21636(16)	0.0303(7)	1
C18	0.7246(2)	0.51759(13)	0.25121(15)	0.0259(6)	1
C19	0.5138(2)	0.55667(12)	0.30248(14)	0.0220(5)	1
C20	0.4956(3)	0.54098(13)	0.36653(15)	0.0280(6)	1
C21	0.4984(3)	0.58582(14)	0.41862(16)	0.0357(7)	1
C22	0.5210(3)	0.65063(14)	0.40766(17)	0.0364(7)	1
C23	0.5370(3)	0.66916(13)	0.34522(17)	0.0334(7)	1
C24	0.5341(2)	0.62347(13)	0.29389(15)	0.0259(6)	1
C25	0.1495(2)	0.32552(12)	0.29326(14)	0.0241(6)	1
C26	0.1929(2)	0.27466(13)	0.25997(14)	0.0238(6)	1
C27	0.1324(3)	0.21637(13)	0.24033(15)	0.0299(6)	1
C28	0.0207(3)	0.20615(14)	0.25384(18)	0.0372(7)	1
C29	-0.0285(3)	0.25537(16)	0.28428(19)	0.0397(8)	1
C30	0.0334(3)	0.31333(15)	0.30324(17)	0.0337(7)	1
C31	0.2024(3)	0.42247(13)	0.36178(15)	0.0278(6)	1
C32	0.2061(3)	0.48987(14)	0.35561(16)	0.0314(6)	1
C33	0.1951(3)	0.53343(15)	0.40613(19)	0.0439(8)	1
C34	0.1794(4)	0.50951(18)	0.4674(2)	0.0526(9)	1
C35	0.1794(4)	0.44265(19)	0.47789(19)	0.0506(9)	1
C36	0.1929(3)	0.40052(15)	0.42614(17)	0.0384(7)	1
C37	0.1605(3)	0.51503(14)	0.07347(15)	0.0322(7)	1
C38	0.1572(4)	0.58216(15)	0.04336(18)	0.0448(8)	1
C39	0.1679(4)	0.62618(17)	0.1054(2)	0.0549(10)	1
C40	0.2499(3)	0.58945(14)	0.16374(18)	0.0438(8)	1
C41	0.4973(3)	0.32243(16)	0.37035(17)	0.0407(8)	1
C42	0.6237(3)	0.32096(19)	0.41951(19)	0.0479(9)	1
C43	0.7047(4)	0.3239(3)	0.3740(2)	0.0736(14)	1
C44	0.6382(3)	0.3613(2)	0.3121(2)	0.0541(10)	1
F1	0.07094(14)	0.41892(7)	0.16705(9)	0.0279(3)	1
F2	-0.14566(15)	0.36234(8)	0.16124(11)	0.0406(4)	1
F3	-0.20871(16)	0.24509(9)	0.09308(12)	0.0538(6)	1
F4	-0.0448(2)	0.18658(9)	0.03473(12)	0.0561(6)	1
F5	0.17774(17)	0.23878(8)	0.04779(10)	0.0434(5)	1
F6	0.48926(14)	0.36980(8)	0.15509(8)	0.0292(4)	1
F7	0.63391(15)	0.35852(9)	0.06703(10)	0.0422(4)	1
F8	0.53012(18)	0.33995(9)	-0.07248(10)	0.0449(5)	1
F9	0.27998(18)	0.33341(10)	-0.12181(9)	0.0473(5)	1
F10	0.13564(15)	0.34857(9)	-0.03665(9)	0.0415(4)	1
F11	0.45201(14)	0.50013(8)	0.10748(8)	0.0321(4)	1
F12	0.62851(16)	0.49887(9)	0.03915(9)	0.0414(4)	1
F13	0.86984(16)	0.51036(10)	0.11043(11)	0.0473(5)	1
F14	0.93406(15)	0.52072(10)	0.25238(11)	0.0493(5)	1
F15	0.76029(15)	0.52212(9)	0.32112(9)	0.0395(4)	1
F16	0.47165(19)	0.47714(8)	0.37775(10)	0.0425(5)	1
F17	0.4808(2)	0.56680(9)	0.47943(11)	0.0593(6)	1
F18	0.5235(2)	0.69522(9)	0.45779(11)	0.0577(6)	1
F19	0.5541(2)	0.73259(8)	0.33312(11)	0.0530(5)	1
F20	0.54859(17)	0.64466(8)	0.23245(9)	0.0374(4)	1
F21	0.30086(14)	0.28486(8)	0.24325(9)	0.0308(4)	1
F22	0.18151(16)	0.17037(8)	0.20820(10)	0.0434(5)	1
F23	-0.04149(19)	0.14997(9)	0.23527(13)	0.0594(6)	1
F24	-0.14088(19)	0.24710(11)	0.29420(14)	0.0644(6)	1
F25	-0.02485(17)	0.36073(9)	0.32922(12)	0.0492(5)	1
F26	0.22337(16)	0.51379(8)	0.29461(9)	0.0352(4)	1
F27	0.2016(2)	0.59809(9)	0.39617(12)	0.0630(6)	1
F28	0.1674(3)	0.55055(12)	0.51792(14)	0.0828(8)	1
F29	0.1679(3)	0.41879(12)	0.53825(13)	0.0773(8)	1
F30	0.1961(2)	0.33574(9)	0.43903(11)	0.0558(6)	1

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
La1	0.33587(1)	0.42472(1)	0.22622(1)	0.01735(5)	1
N1	0.24380(19)	0.36485(10)	0.11325(12)	0.0231(5)	1
N2	0.50454(19)	0.50901(10)	0.25068(12)	0.0207(4)	1
N3	0.2169(2)	0.38350(10)	0.30695(12)	0.0247(5)	1
O1	0.22898(16)	0.52034(8)	0.14709(10)	0.0243(4)	1
O2	0.50820(16)	0.35814(9)	0.30863(10)	0.0281(4)	1

1.2.13. [(BPFPA)₂Sm(N(SiMe₃)₂)(DME)]

Name der Messung	tlc88	
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos	
Kristallgröße	0.25 x 0.25 x 0.02 mm ³	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C 2/c	Z = 4
Zellkonstanten	a = 19.371(17) Å	α = 90.000(0)°.
	b = 12.923(11) Å	β = 95.579(3)°.
	c = 64.524(27) Å	γ = 90.000(0)°.
Volumen	16076(8) Å ³	
Bestimmung der Zelle	17694 Reflexe mit Θ zwischen 1.3 und 25.0°.	
Summenformel	C ₆₈ H ₅₆ F ₄₀ N ₆ O ₄ Si ₄ Sm ₂	
Molekulargewicht	4388.50	
Dichte (berechnet)	1.813 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.650 mm ⁻¹	
F(000)	8624	
Strukturlösung und Verfeinerung:		
Anzahl der Reflexe	17208	
Zahl der unabhängigen Reflexe	8384 [R(int) = 0.0394]	
Vollständigkeit bis zu Θ = 24.58°	62.0 %	
Beobachtete Reflexe	4966[I>2σ(I)]	
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8384	
Absorptionskorrektur	empirisch (PLATON)	
Restelektronendichte max./min.	0.298 / -0.264 e·Å ⁻³	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²	
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert	
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986)	
	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
	Diamond 3.11, IPDS-II Software	
Reflexe / restraints / Parameter	8384 / 0 / 1117	
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.543	
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0419	
R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0227	

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.0339(2)	0.3381(3)	0.71186(8)	0.0264(15)	1
C2	0.0983(2)	0.3572(3)	0.72181(9)	0.0325(16)	1
C3	0.1200(3)	0.4505(4)	0.73031(10)	0.0432(18)	1
C4	0.0743(3)	0.5318(4)	0.72871(10)	0.0491(19)	1
C5	0.0099(3)	0.5186(3)	0.71901(10)	0.0457(19)	1
C6	-0.0101(3)	0.4239(3)	0.71022(9)	0.0362(17)	1
C7	-0.0471(2)	0.1998(3)	0.70402(9)	0.0249(15)	1
C8	-0.0685(2)	0.1207(3)	0.68993(9)	0.0302(16)	1
C9	-0.1334(3)	0.0762(3)	0.68822(10)	0.0333(17)	1
C10	-0.1806(3)	0.1072(4)	0.70129(10)	0.0410(19)	1
C11	-0.1621(3)	0.1803(4)	0.71637(10)	0.0354(17)	1
C12	-0.0964(3)	0.2229(3)	0.71775(10)	0.0340(16)	1
C13	0.1280(3)	0.1886(3)	0.63767(12)	0.0343(19)	1
C14	0.1920(3)	0.1402(4)	0.64326(10)	0.0300(16)	1
C15	0.2446(3)	0.1310(4)	0.63064(12)	0.0373(19)	1
C16	0.2375(3)	0.1737(4)	0.61149(13)	0.045(2)	1
C17	0.1766(3)	0.2221(4)	0.60494(11)	0.0374(18)	1
C18	0.1235(3)	0.2317(4)	0.61765(11)	0.0354(18)	1
C19	0.0098(2)	0.2133(3)	0.64446(9)	0.0277(15)	1
C20	-0.0275(3)	0.2925(3)	0.65281(9)	0.0299(16)	1
C21	-0.0984(3)	0.3048(3)	0.64817(10)	0.0337(17)	1
C22	-0.1339(2)	0.2381(4)	0.63470(9)	0.0371(16)	1
C23	-0.0986(2)	0.1618(4)	0.62521(9)	0.0318(16)	1
C24	-0.0283(2)	0.1505(4)	0.63021(9)	0.0308(15)	1
C25	0.0925(3)	-0.0911(3)	0.65274(9)	0.0448(18)	1
C26	0.0896(3)	-0.2508(3)	0.68527(9)	0.0570(19)	1
C27	0.2239(2)	-0.1470(4)	0.67989(9)	0.060(2)	1
C28	-0.0024(2)	-0.1147(3)	0.71888(9)	0.0456(19)	1
C29	0.1489(2)	-0.1468(3)	0.73603(8)	0.0433(17)	1
C30	0.0872(3)	0.0596(3)	0.73802(9)	0.0455(18)	1
C31	0.1663(3)	0.3964(3)	0.67042(10)	0.058(2)	1
C32	0.2563(3)	0.3101(4)	0.69175(12)	0.079(3)	1
C33	0.2850(3)	0.2175(5)	0.69971(11)	0.078(3)	1
C34	0.2685(3)	0.0634(4)	0.71775(11)	0.075(3)	1
C35	0.1081(3)	-0.3874(3)	0.59920(11)	0.0317(18)	1
C36	0.1268(2)	-0.4375(3)	0.58184(10)	0.0250(16)	1
C37	0.1829(3)	-0.4997(4)	0.58123(12)	0.0331(18)	1
C38	0.2262(3)	-0.5152(4)	0.59899(12)	0.0321(18)	1
C39	0.2125(3)	-0.4661(4)	0.61712(12)	0.0362(19)	1
C40	0.1550(3)	-0.4014(3)	0.61681(11)	0.0306(18)	1
C41	0.0115(2)	-0.3111(3)	0.61433(10)	0.0280(17)	1
C42	-0.0286(2)	-0.2209(3)	0.61556(10)	0.0303(16)	1
C43	-0.0690(2)	-0.1970(3)	0.63099(10)	0.0301(17)	1
C44	-0.0726(2)	-0.2654(4)	0.64688(10)	0.0361(17)	1
C45	-0.0372(3)	-0.3580(4)	0.64663(10)	0.0376(17)	1
C46	0.0023(2)	-0.3803(3)	0.63052(10)	0.0313(17)	1
C47	-0.0831(2)	-0.3441(3)	0.52553(10)	0.0299(17)	1
C48	-0.0675(2)	-0.2533(3)	0.51553(10)	0.0334(17)	1
C49	-0.0966(3)	-0.2192(4)	0.49673(11)	0.0385(18)	1
C50	-0.1460(3)	-0.2793(4)	0.48562(12)	0.048(2)	1
C51	-0.1659(3)	-0.3689(4)	0.49436(12)	0.0442(19)	1
C52	-0.1362(3)	-0.4001(4)	0.51327(11)	0.0366(19)	1
C53	-0.0546(2)	-0.4665(3)	0.55289(11)	0.0294(18)	1
C54	-0.0349(3)	-0.5545(4)	0.54209(12)	0.039(2)	1
C55	-0.0345(3)	-0.6507(4)	0.55121(13)	0.054(2)	1
C56	-0.0518(3)	-0.6637(4)	0.57074(14)	0.050(2)	1
C57	-0.0699(3)	-0.5779(4)	0.58173(12)	0.043(2)	1
C58	-0.0718(3)	-0.4825(4)	0.57272(11)	0.0332(19)	1
C59	0.1359(3)	-0.0842(4)	0.59463(9)	0.056(2)	1
C60	0.2547(2)	-0.2109(4)	0.58287(10)	0.063(2)	1
C61	0.2189(3)	-0.0136(4)	0.56025(10)	0.064(2)	1
C62	0.2443(2)	-0.2640(4)	0.53154(10)	0.066(2)	1
C63	0.1334(3)	-0.1264(4)	0.51089(9)	0.0557(19)	1
C64	0.1060(3)	-0.3510(4)	0.51881(9)	0.0523(18)	1
C65	0.0271(3)	0.0199(3)	0.54647(10)	0.065(2)	1
C66	-0.0701(3)	-0.0011(3)	0.56598(9)	0.0462(18)	1
C67	-0.1275(3)	-0.0623(3)	0.55494(10)	0.0494(19)	1
C68	-0.1784(2)	-0.2278(3)	0.55532(9)	0.0451(18)	1
F1	0.14500(12)	0.27699(18)	0.72343(5)	0.0407(9)	1
F2	0.18420(16)	0.4625(2)	0.73974(5)	0.0613(11)	1
F3	0.09236(17)	0.62425(19)	0.73767(6)	0.0722(12)	1
F4	-0.03631(16)	0.59771(19)	0.71718(6)	0.0662(12)	1
F5	-0.07443(14)	0.41644(17)	0.70002(5)	0.0441(9)	1
F6	-0.02087(13)	0.08581(17)	0.67730(5)	0.0351(9)	1

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
F7	-0.14951(13)	0.00413(19)	0.67372(5)	0.0490(10)	1
F8	-0.24513(13)	0.0668(2)	0.70007(5)	0.0567(11)	1
F9	-0.20691(14)	0.2092(2)	0.72994(5)	0.0523(10)	1
F10	-0.07998(13)	0.29060(19)	0.73365(5)	0.0441(9)	1
F11	0.20016(12)	0.09653(18)	0.66273(6)	0.0349(9)	1
F12	0.30338(14)	0.08091(19)	0.63803(5)	0.0499(10)	1
F13	0.28940(15)	0.1668(2)	0.59894(5)	0.0561(10)	1
F14	0.16744(14)	0.2634(2)	0.58562(6)	0.0512(10)	1
F15	0.06685(13)	0.28591(19)	0.61044(5)	0.0457(9)	1
F16	0.00583(13)	0.36132(18)	0.66574(5)	0.0411(9)	1
F17	-0.13159(13)	0.38220(19)	0.65684(5)	0.0511(10)	1
F18	-0.20363(13)	0.2481(2)	0.63054(5)	0.0535(10)	1
F19	-0.13281(13)	0.09958(19)	0.61079(5)	0.0468(10)	1
F20	0.00406(13)	0.07344(18)	0.62051(5)	0.0433(9)	1
F21	0.08467(13)	-0.42303(17)	0.56396(5)	0.0365(9)	1
F22	0.19620(13)	-0.54490(19)	0.56330(6)	0.0423(10)	1
F23	0.28219(13)	-0.57887(18)	0.59888(5)	0.0457(9)	1
F24	0.25500(14)	-0.47921(19)	0.63453(6)	0.0446(10)	1
F25	0.14664(13)	-0.3509(2)	0.63488(5)	0.0418(9)	1
F26	-0.02455(13)	-0.15162(18)	0.59939(5)	0.0383(9)	1
F27	-0.10306(13)	-0.10628(19)	0.63093(5)	0.0469(10)	1
F28	-0.11129(14)	-0.2440(2)	0.66267(6)	0.0553(10)	1
F29	-0.04234(14)	-0.4267(2)	0.66196(5)	0.0523(10)	1
F30	0.03257(13)	-0.47505(17)	0.63063(5)	0.0432(9)	1
F31	-0.01930(13)	-0.18947(17)	0.52630(5)	0.0390(9)	1
F32	-0.07604(15)	-0.12833(19)	0.48865(5)	0.0585(10)	1
F33	-0.17325(17)	-0.2491(2)	0.46651(7)	0.0739(12)	1
F34	-0.21636(15)	-0.4272(2)	0.48423(5)	0.0593(11)	1
F35	-0.16143(13)	-0.48835(18)	0.52148(5)	0.0434(9)	1
F36	-0.01459(16)	-0.54614(19)	0.52310(6)	0.0509(11)	1
F37	-0.01577(17)	-0.7349(2)	0.54057(6)	0.0788(12)	1
F38	-0.05128(17)	-0.75779(19)	0.58010(6)	0.0778(12)	1
F39	-0.08694(16)	-0.5875(2)	0.60152(7)	0.0601(12)	1
F40	-0.09162(13)	-0.39978(19)	0.58363(5)	0.0391(9)	1
N1	0.01931(17)	0.2390(2)	0.70355(6)	0.0280(12)	1
N2	0.07990(19)	0.1935(2)	0.65227(7)	0.0268(13)	1
N3	0.11147(17)	-0.0234(2)	0.69664(7)	0.0256(13)	1
N4	0.04901(18)	-0.3242(2)	0.59719(7)	0.0262(13)	1
N5	-0.05155(19)	-0.3651(3)	0.54474(8)	0.0283(13)	1
N6	0.12189(19)	-0.1981(2)	0.55471(7)	0.0327(13)	1
O1	0.23659(15)	0.1439(2)	0.70525(6)	0.0408(11)	1
O2	0.18863(17)	0.3037(2)	0.68167(6)	0.0442(12)	1
O3	-0.00429(16)	-0.0431(2)	0.56110(6)	0.0378(11)	1
O4	-0.11537(15)	-0.1689(2)	0.56013(6)	0.0385(11)	1
Si1	0.08720(7)	-0.05701(9)	0.72080(3)	0.0336(5)	1
Si2	0.12877(7)	-0.12196(9)	0.67960(3)	0.0393(5)	1
Si3	0.14908(7)	-0.23208(11)	0.53067(3)	0.0451(5)	1
Si4	0.18020(8)	-0.13133(11)	0.57183(3)	0.0462(5)	1
Sm1	0.11269(1)	0.14785(2)	0.68863(1)	0.03027(10)	1
Sm2	0.01560(1)	-0.23327(2)	0.56492(1)	0.03013(10)	1

1.2.14. [(BINAf)Y(N(SiMe₃)₂)(DME)]

Name der Messung	tlc01
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.30 x 0.15 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁
Zellkonstanten	Z = 2 a = 9.0520(5) Å α = 90°. b = 24.3580(10) Å β = 97.852(5)°. c = 12.1190(7) Å γ = 90°.
Volumen	2647.0(2) Å ³
Bestimmung der Zelle	28747 Reflexe mit Θ zwischen 3.3 und 52.6°.
Summenformel	C ₅₄ H ₅₂ F ₁₀ N ₃ O ₂ Si ₂ Y
Molekulargewicht	1110.08
Dichte (berechnet)	1.393 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.225 mm ⁻¹
F(000)	1140
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	34238
Zahl der unabhängigen Reflexe	10056 [R(int) = 0.0510]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	100.0 %
Beobachtete Reflexe	8327[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	10056
Extinktionskoeffizient	X = 0.00032(14)
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.9642 / 0.7101
Flack-Parameter	-0.018(3)
Restelektronendichte max./min.	0.411 / -0.263 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	10056 / 1 / 645
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.937
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0613
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0343

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.6274(3)	-0.00670(11)	0.0344(2)	0.0315(6)	1
C2	0.6984(3)	-0.04863(12)	-0.0237(3)	0.0369(7)	1
C3	0.7739(3)	-0.09024(11)	0.0326(3)	0.0389(7)	1
C4	0.7843(3)	-0.09470(11)	0.1500(2)	0.0331(6)	1
C5	0.7132(3)	-0.05398(11)	0.2091(2)	0.0300(6)	1
C6	0.6328(3)	-0.00980(10)	0.1488(2)	0.0286(6)	1
C7	0.8591(3)	-0.13849(11)	0.2109(3)	0.0406(7)	1
C8	0.8609(3)	-0.14295(12)	0.3223(3)	0.0438(7)	1
C9	0.7920(3)	-0.10317(12)	0.3806(3)	0.0421(7)	1
C10	0.7208(3)	-0.05937(12)	0.3250(2)	0.0353(6)	1
C11	0.6029(3)	0.08084(11)	0.2434(2)	0.0311(6)	1
C12	0.5479(3)	0.02940(11)	0.2112(2)	0.0291(6)	1
C13	0.4099(3)	0.01150(11)	0.2456(2)	0.0303(6)	1
C14	0.3358(3)	0.04526(11)	0.3169(2)	0.0330(6)	1
C15	0.3978(3)	0.09751(11)	0.3478(2)	0.0385(7)	1
C16	0.5249(3)	0.11439(15)	0.3106(2)	0.0379(6)	1
C17	0.2036(3)	0.02621(13)	0.3540(2)	0.0386(7)	1
C18	0.1443(3)	-0.02379(13)	0.3210(3)	0.0438(7)	1
C19	0.2163(3)	-0.05674(12)	0.2493(3)	0.0406(7)	1
C20	0.3449(3)	-0.03973(11)	0.2131(2)	0.0341(6)	1
C21	0.4514(3)	0.02763(12)	-0.1148(2)	0.0369(6)	1
C22	0.3617(3)	-0.01939(13)	-0.1351(3)	0.0398(7)	1
C23	0.2552(4)	-0.02389(14)	-0.2258(3)	0.0490(8)	1
C24	0.2269(4)	0.01775(16)	-0.3026(3)	0.0498(9)	1
C25	0.3102(4)	0.06480(15)	-0.2866(3)	0.0489(8)	1
C26	0.4169(3)	0.06848(13)	-0.1950(3)	0.0419(7)	1
C27	0.8404(3)	0.12478(12)	0.2806(2)	0.0319(6)	1
C28	0.8676(3)	0.11755(16)	0.3966(2)	0.0364(5)	1
C29	0.9749(3)	0.14561(13)	0.4641(2)	0.0408(7)	1
C30	1.0708(3)	0.18164(14)	0.4203(3)	0.0453(8)	1
C31	1.0558(3)	0.18706(14)	0.3074(3)	0.0432(7)	1
C32	0.9459(3)	0.15955(12)	0.2419(2)	0.0373(7)	1
C33	0.3295(3)	0.14732(13)	0.0365(3)	0.0528(8)	1
C34	0.3222(4)	0.23064(16)	-0.1456(3)	0.0639(11)	1
C35	0.3682(4)	0.26543(15)	0.0956(3)	0.0648(10)	1
C36	0.9027(4)	0.25274(15)	-0.0479(3)	0.0621(10)	1
C37	0.7645(5)	0.28858(16)	0.1545(3)	0.0668(10)	1
C38	0.6320(5)	0.32123(14)	-0.0779(3)	0.0633(10)	1
C39	0.7455(4)	0.16613(15)	-0.2520(3)	0.0575(9)	1
C40	0.9378(4)	0.10427(18)	-0.1771(3)	0.0746(13)	1
C41	0.9676(4)	0.05767(15)	-0.1032(3)	0.0542(9)	1
C42	1.0053(3)	0.03682(13)	0.0907(3)	0.0446(7)	1
C101	0.7727(5)	0.2910(2)	0.4896(4)	0.0962(17)	1
C102	0.7301(5)	0.32980(19)	0.5596(4)	0.0821(13)	1
C103	0.5962(5)	0.32609(17)	0.5993(3)	0.0682(11)	1
C104	0.5041(6)	0.28256(19)	0.5703(4)	0.0743(12)	1
C105	0.5474(6)	0.2439(2)	0.4978(5)	0.1063(19)	1
C106	0.6814(5)	0.2490(2)	0.4578(5)	0.109(2)	1
C111	0.4527(7)	0.3947(2)	0.3495(4)	0.0889(16)	1
C112	0.3070(7)	0.3873(2)	0.3022(4)	0.0937(15)	1
C113	0.2061(6)	0.4306(3)	0.3109(4)	0.0988(18)	1
C114	0.2574(8)	0.4779(2)	0.3658(4)	0.0988(18)	1
C115	0.3999(8)	0.4831(2)	0.4124(4)	0.0945(15)	1
C116	0.4942(6)	0.4422(3)	0.4039(4)	0.0867(15)	1
F1	0.3760(2)	-0.06182(7)	-0.06306(16)	0.0560(5)	1
F2	0.1738(2)	-0.07058(8)	-0.24168(18)	0.0695(6)	1
F3	0.1208(2)	0.01251(10)	-0.39179(16)	0.0705(6)	1
F4	0.2911(2)	0.10621(9)	-0.36007(16)	0.0685(6)	1
F5	0.49801(17)	0.11576(9)	-0.17824(14)	0.0534(4)	1
F6	0.78462(18)	0.08137(7)	0.44739(14)	0.0486(4)	1
F7	0.98861(19)	0.13866(8)	0.57525(14)	0.0568(5)	1
F8	1.1752(2)	0.20922(9)	0.48786(16)	0.0658(6)	1
F9	1.1473(2)	0.22135(9)	0.26130(17)	0.0650(6)	1
F10	0.93021(19)	0.16683(7)	0.12857(14)	0.0462(4)	1
N1	0.7350(2)	0.10088(8)	0.20411(18)	0.0323(5)	1
N2	0.5593(3)	0.03837(10)	-0.0264(2)	0.0354(6)	1
N3	0.6104(3)	0.20395(9)	0.0002(2)	0.0381(6)	1
O1	0.8001(2)	0.13023(8)	-0.16093(16)	0.0459(6)	1
O2	0.9254(2)	0.06954(9)	0.00296(16)	0.0437(5)	1
Si1	0.71909(12)	0.26259(4)	0.00764(8)	0.0470(2)	1
Si2	0.41983(10)	0.21224(4)	-0.00400(8)	0.0464(2)	1
Y1	0.69685(3)	0.11806(1)	0.01253(2)	0.03268(7)	1

1.2.15. [(BINAf)Y(N(SiMe₃)₂)(THF)]

Name der Messung	tld71
Habitus, Farbe	unregelmäßig, farblos
Kristallgröße	0.24 x 0.12 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P 1
Zellkonstanten	Z = 1 a = 9.3830(12) Å α = 99.471(16)°. b = 12.2350(14) Å β = 103.684(16)°. c = 12.3260(18) Å γ = 104.615(14)°.
Volumen	1292.0(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	6842 Reflexe mit Θ zwischen 2.2 und 25.3°.
Summenformel	C ₅₄ H ₅₀ F ₁₀ N ₃ O Si ₂ Y
Molekulargewicht	1092.06
Dichte (berechnet)	1.404 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.252 mm ⁻¹
F(000)	560
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	12742
Zahl der unabhängigen Reflexe	9253 [R(int) = 0.0590]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	94.0 %
Beobachtete Reflexe	5127[I>2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	9253
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.8498 / 0.8327
Flack-Parameter	-0.039(5)
Restelektronendichte max./min.	0.374 / -0.498 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Patterson
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	9253 / 3 / 640
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.762
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0982
R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0422

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.1530(6)	-0.1804(6)	0.1334(5)	0.0305(15)	1
C2	0.2149(6)	-0.2743(6)	0.1382(5)	0.0354(16)	1
C3	0.3029(7)	-0.2834(7)	0.2405(6)	0.0396(18)	1
C4	0.3343(7)	-0.2060(8)	0.3397(6)	0.044(2)	1
C5	0.2766(7)	-0.1131(7)	0.3403(5)	0.0408(19)	1
C6	0.1890(7)	-0.1038(6)	0.2382(5)	0.0351(17)	1
C7	-0.0484(6)	-0.2522(5)	-0.0485(5)	0.0260(13)	1
C8	-0.0856(6)	-0.2472(6)	-0.1628(5)	0.0251(15)	1
C9	-0.2168(6)	-0.3321(5)	-0.2445(5)	0.0280(15)	1
C10	-0.3082(6)	-0.4225(5)	-0.2067(5)	0.0287(14)	1
C11	-0.2647(6)	-0.4243(6)	-0.0899(6)	0.0357(16)	1
C12	-0.1400(6)	-0.3437(6)	-0.0131(5)	0.0338(16)	1
C13	-0.2594(6)	-0.3338(6)	-0.3626(5)	0.0332(15)	1
C14	-0.3843(6)	-0.4168(6)	-0.4388(6)	0.0434(18)	1
C15	-0.4744(7)	-0.5050(6)	-0.4012(6)	0.0479(18)	1
C16	-0.4352(7)	-0.5068(6)	-0.2880(6)	0.0426(18)	1
C17	0.0204(6)	-0.1605(6)	-0.2069(5)	0.0272(14)	1
C18	-0.0067(6)	-0.0611(6)	-0.2293(5)	0.0290(14)	1
C19	0.0902(6)	0.0106(6)	-0.2806(5)	0.0365(16)	1
C20	0.2088(6)	-0.0193(6)	-0.3068(5)	0.0391(17)	1
C21	0.2415(6)	-0.1205(6)	-0.2873(5)	0.0299(15)	1
C22	0.1456(6)	-0.1952(6)	-0.2384(5)	0.0291(15)	1
C23	0.3631(6)	-0.1560(6)	-0.3166(5)	0.0429(18)	1
C24	0.3855(7)	-0.2570(7)	-0.3039(6)	0.0475(18)	1
C25	0.2897(7)	-0.3324(7)	-0.2597(6)	0.0510(19)	1
C26	0.1732(7)	-0.2999(6)	-0.2253(5)	0.0396(17)	1
C27	-0.2083(7)	0.0330(6)	-0.2519(5)	0.0300(16)	1
C28	-0.2670(7)	0.1103(6)	-0.1918(5)	0.0308(15)	1
C29	-0.3644(6)	0.1663(6)	-0.2445(6)	0.0378(17)	1
C30	-0.4029(7)	0.1514(6)	-0.3612(6)	0.0400(18)	1
C31	-0.3452(7)	0.0775(6)	-0.4240(5)	0.0356(17)	1
C32	-0.2522(6)	0.0202(6)	-0.3696(5)	0.0332(15)	1
C33	0.3581(7)	0.0713(7)	0.0112(6)	0.055(2)	1
C34	0.4702(8)	0.2153(8)	0.2471(7)	0.070(3)	1
C35	0.4203(7)	0.3276(7)	0.0464(7)	0.069(2)	1
C36	0.0410(8)	0.3828(7)	0.0743(7)	0.064(2)	1
C37	-0.0920(8)	0.2135(7)	0.2032(6)	0.060(2)	1
C38	0.2293(9)	0.3685(8)	0.3020(7)	0.066(3)	1
C39	-0.3686(7)	-0.1270(7)	-0.0359(6)	0.051(2)	1
C40	-0.4711(8)	-0.1885(8)	0.0280(7)	0.067(2)	1
C41	-0.3965(7)	-0.1254(8)	0.1504(7)	0.071(3)	1
C42	-0.2285(7)	-0.0966(7)	0.1593(6)	0.054(2)	1
C101	-0.067(2)	0.3296(18)	0.5365(15)	0.159(8)	1
C102	-0.1060(11)	0.3791(11)	0.6226(13)	0.098(4)	1
C103	-0.0326(14)	0.3898(8)	0.7286(11)	0.087(3)	1
C104	0.0984(14)	0.3506(10)	0.7524(11)	0.105(4)	1
C105	0.1383(14)	0.3028(10)	0.6603(19)	0.110(5)	1
C106	0.056(3)	0.2966(14)	0.5553(17)	0.146(7)	1
C111	-0.2010(11)	0.7243(9)	0.3593(7)	0.076(3)	1
C112	-0.0595(10)	0.7476(9)	0.4319(7)	0.066(3)	1
C113	0.0172(9)	0.6681(10)	0.4304(8)	0.077(3)	1
C114	-0.0492(11)	0.5659(10)	0.3528(10)	0.110(4)	1
C115	-0.1916(9)	0.5440(8)	0.2747(7)	0.080(3)	1
C116	-0.2668(9)	0.6224(9)	0.2789(7)	0.067(2)	1
F1	0.1921(4)	-0.3514(3)	0.0406(3)	0.0477(10)	1
F2	0.3635(4)	-0.3732(4)	0.2387(3)	0.0658(12)	1
F3	0.4232(5)	-0.2166(5)	0.4378(4)	0.0739(16)	1
F4	0.2997(4)	-0.0367(4)	0.4377(3)	0.0673(14)	1
F5	0.1304(4)	-0.0114(4)	0.2393(3)	0.0491(11)	1
F6	-0.2260(4)	0.1259(3)	-0.0743(3)	0.0470(10)	1
F7	-0.4144(4)	0.2381(4)	-0.1792(3)	0.0623(12)	1
F8	-0.4948(4)	0.2069(4)	-0.4125(4)	0.0654(14)	1
F9	-0.3818(4)	0.0630(4)	-0.5373(3)	0.0597(12)	1
F10	-0.2098(4)	-0.0558(3)	-0.4378(3)	0.0508(11)	1
N1	0.0704(5)	-0.1596(5)	0.0339(4)	0.0327(13)	1
N2	-0.1185(6)	-0.0219(5)	-0.1877(4)	0.0306(14)	1
N3	0.1484(5)	0.1763(4)	0.0957(4)	0.0377(13)	1
O1	-0.2204(4)	-0.0707(4)	0.0513(3)	0.0413(11)	1
Si1	0.0861(2)	0.2816(2)	0.16267(17)	0.0445(6)	1
Si2	0.33958(18)	0.19926(17)	0.10241(16)	0.0417(5)	1
Y1	0.00090(5)	-0.00064(5)	-0.00001(5)	0.03305(18)	1

1.2.16. [(BPFPA)₂Ca(THF)₂]

Name der Messung	tle70
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.45 x 0.3 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
Zellkonstanten	Z = 4 a = 9.3355(9) Å α = 90°. b = 20.2408(15) Å β = 99.376(13)°. c = 18.263(2) Å γ = 90°.
Volumen	3404.8(6) Å ³
Bestimmung der Zelle	7881 Reflexe mit Θ zwischen 2.0 und 25.9°.
Summenformel	C ₃₂ H ₁₆ Ca F ₂₀ N ₂ O ₂
Molekulargewicht	880.55
Dichte (berechnet)	1.718 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.329 mm ⁻¹
F(000)	1752
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	13331
Zahl der unabhängigen Reflexe	3289 [R(int) = 0.0460]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	98.7 %
Beobachtete Reflexe	2010[I>2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3289
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.97 / 0.8796
Restelektronendichte max./min.	0.457 / -0.336 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	3289 / 0 / 258
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.860
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1162
R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0414

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.0467(3)	0.14283(12)	0.34131(13)	0.0372(6)	1
C2	-0.1012(3)	0.13839(12)	0.34113(14)	0.0418(6)	1
C3	-0.1913(3)	0.19167(14)	0.34233(16)	0.0498(7)	1
C4	-0.1333(4)	0.25433(14)	0.34390(17)	0.0562(8)	1
C5	0.0112(4)	0.26136(13)	0.34230(17)	0.0534(7)	1
C6	0.0994(3)	0.20745(12)	0.34022(15)	0.0437(6)	1
C7	0.2656(3)	0.07723(12)	0.36608(13)	0.0374(6)	1
C8	0.3431(3)	0.02583(12)	0.33947(14)	0.0406(6)	1
C9	0.4831(3)	0.00861(12)	0.36731(15)	0.0445(6)	1
C10	0.5565(3)	0.04310(15)	0.42688(15)	0.0490(7)	1
C11	0.4860(3)	0.09333(14)	0.45656(14)	0.0490(7)	1
C12	0.3448(3)	0.10942(13)	0.42771(14)	0.0446(6)	1
C13	0.1013(5)	-0.13105(19)	0.1615(2)	0.0881(14)	1
C14	0.0586(5)	-0.16676(18)	0.0925(2)	0.0796(11)	1
C15	-0.0300(5)	-0.1203(2)	0.04217(19)	0.0867(13)	1
C16	-0.0701(6)	-0.06749(18)	0.08745(18)	0.0939(15)	1
Ca1	0.0000	0.00617(3)	0.2500	0.0394(2)	1
F1	-0.16112(17)	0.07669(7)	0.33813(9)	0.0522(4)	1
F2	-0.3336(2)	0.18322(10)	0.34202(11)	0.0712(5)	1
F3	-0.2208(2)	0.30745(9)	0.34334(12)	0.0799(6)	1
F4	0.0675(2)	0.32222(8)	0.33956(13)	0.0813(6)	1
F5	0.23856(18)	0.21747(7)	0.33269(10)	0.0550(4)	1
F6	0.27013(17)	-0.01124(7)	0.28249(8)	0.0491(4)	1
F7	0.54789(19)	-0.04126(8)	0.33792(10)	0.0631(5)	1
F8	0.69412(19)	0.02682(9)	0.45573(10)	0.0669(5)	1
F9	0.5557(2)	0.12659(10)	0.51547(10)	0.0740(6)	1
F10	0.28027(19)	0.15616(9)	0.46358(9)	0.0615(5)	1
N1	0.1228(2)	0.08504(9)	0.33436(11)	0.0385(5)	1
O1	0.0135(2)	-0.07358(8)	0.16041(10)	0.0496(5)	1

1.2.17. [(BPFPA)₂Ba(THF)₄]

Name der Messung	tle74
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.38 x 0.15 x 0.1 mm ³
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I 4 ₁ /a
Zellkonstanten	Z = 8 a = 16.197(2) Å α = 90°. b = 16.197(2) Å β = 90°. c = 33.055(7) Å γ = 90°.
Volumen	8672(2) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit Θ zwischen 2.2 und 21°.
Summenformel	C ₄₀ H ₃₂ Ba F ₂₀ N ₂ O ₄
Molekulargewicht	1122.02
Dichte (berechnet)	1.719 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.045 mm ⁻¹
F(000)	4432
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	29056
Zahl der unabhängigen Reflexe	4160 [R(int) = 0.1217]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	100.0 %
Beobachtete Reflexe	1356[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4160
Extinktionskoeffizient	X = 0.00018(5)
Absorptionskorrektur	SPHERICAL (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.8619 / 0.8614
Restelektronendichte max./min.	0.693 / -0.564 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4160 / 0 / 304
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.712
R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.1248
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0490

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.6284(5)	0.2452(5)	0.22774(18)	0.086(2)	1
C2	0.6605(5)	0.1990(6)	0.2594(2)	0.094(2)	1
C3	0.6478(6)	0.2296(7)	0.2982(2)	0.113(3)	1
C4	0.6048(6)	0.2995(7)	0.3040(2)	0.110(3)	1
C5	0.5720(6)	0.3411(6)	0.2719(2)	0.100(3)	1
C6	0.5847(5)	0.3169(5)	0.23183(19)	0.083(2)	1
C7	0.5471(7)	0.4360(7)	0.1954(2)	0.104(3)	1
C8	0.4848(8)	0.4696(8)	0.1693(3)	0.116(3)	1
C9	0.4804(12)	0.5502(11)	0.1620(4)	0.170(6)	1
C10	0.5293(13)	0.6073(9)	0.1778(5)	0.168(7)	1
C11	0.5953(11)	0.5778(9)	0.2037(4)	0.156(5)	1
C12	0.5992(8)	0.4964(7)	0.2128(3)	0.112(3)	1
C13	0.3746(7)	0.2990(7)	0.0444(2)	0.141(4)	1
C14	0.3186(7)	0.3659(7)	0.0291(3)	0.161(4)	1
C15	0.2814(9)	0.4009(8)	0.0670(4)	0.199(6)	1
C16	0.2960(8)	0.3440(8)	0.0976(3)	0.175(5)	1
C17	0.4451(8)	0.0594(8)	0.0687(3)	0.165(5)	1
C18	0.3762(17)	0.0039(13)	0.0656(6)	0.302(16)	1
C19	0.3089(13)	0.0302(15)	0.0876(8)	0.297(12)	1
C20	0.3360(9)	0.1077(9)	0.1061(3)	0.165(5)	1
Ba1	0.5000	0.2500	0.13553(2)	0.0861(3)	1
F1	0.6439(2)	0.2171(2)	0.18956(10)	0.0921(12)	1
F2	0.7014(3)	0.1301(4)	0.25190(14)	0.1227(16)	1
F3	0.6798(3)	0.1843(3)	0.32932(13)	0.147(2)	1
F4	0.5931(4)	0.3257(3)	0.34225(11)	0.156(2)	1
F5	0.5295(3)	0.4095(3)	0.28032(12)	0.1283(18)	1
F6	0.4335(4)	0.4183(4)	0.15057(15)	0.1329(19)	1
F7	0.4213(5)	0.5791(5)	0.1357(2)	0.212(4)	1
F8	0.5333(8)	0.6893(6)	0.1736(3)	0.311(6)	1
F9	0.6490(6)	0.6316(4)	0.22072(19)	0.206(4)	1
F10	0.6640(4)	0.4722(3)	0.23507(15)	0.1314(18)	1
N1	0.5512(4)	0.3531(4)	0.19817(15)	0.0827(18)	1
O1	0.3712(4)	0.3039(4)	0.08728(15)	0.140(2)	1
O2	0.4169(5)	0.1208(4)	0.09681(17)	0.123(2)	1

1.2.18. [(BPFPA)₂Eu(THF)₄ · C₆H₁₄]

Name der Messung	tle84
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.38 x 0.08 x 0.04 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ Z = 2
Zellkonstanten	a = 12.1880(12) Å α = 91.735(10)°. b = 18.0168(14) Å β = 92.487(11)°. c = 20.6878(19) Å γ = 96.898(11)°.
Volumen	4502.8(7) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit Θ zwischen 2 und 25.6°.
Summenformel	C ₈₀ H ₆₄ Eu ₂ F ₄₀ N ₄ O ₈
Molekulargewicht	2273.27
Dichte (berechnet)	1.677 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.517 mm ⁻¹
F(000)	2244
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	43446
Zahl der unabhängigen Reflexe	16117 [R(int) = 0.0550]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	94.1 %
Beobachtete Reflexe	8204[I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	16117
Absorptionskorrektur	empirisch (PLATON)
Restelektronendichte max./min.	0.481 / -0.590 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	16117 / 0 / 1208
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.672
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0558
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0350

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.9605(4)	0.1627(3)	0.8140(2)	0.0342(13)	1
C2	1.0396(4)	0.1467(3)	0.7697(3)	0.0335(13)	1
C3	1.1010(4)	0.0873(3)	0.7734(3)	0.0404(14)	1
C4	1.0881(4)	0.0400(3)	0.8238(3)	0.0469(15)	1
C5	1.0176(4)	0.0558(3)	0.8707(3)	0.0447(14)	1
C6	0.9567(4)	0.1159(3)	0.8664(2)	0.0364(13)	1
C7	0.8172(4)	0.2372(3)	0.8388(2)	0.0341(13)	1
C8	0.8070(4)	0.3105(3)	0.8598(2)	0.0344(13)	1
C9	0.7189(4)	0.3308(3)	0.8917(3)	0.0413(14)	1
C10	0.6346(4)	0.2768(3)	0.9066(2)	0.0433(14)	1
C11	0.6398(4)	0.2036(3)	0.8857(2)	0.0420(14)	1
C12	0.7266(4)	0.1851(3)	0.8519(2)	0.0396(13)	1
C13	1.0002(4)	0.5306(3)	0.7028(3)	0.0381(13)	1
C14	0.9599(4)	0.5026(3)	0.6409(3)	0.0423(14)	1
C15	0.9366(4)	0.5448(4)	0.5904(3)	0.0527(16)	1
C16	0.9566(5)	0.6216(4)	0.5967(3)	0.0592(17)	1
C17	0.9971(5)	0.6527(3)	0.6551(3)	0.0567(16)	1
C18	1.0195(4)	0.6098(3)	0.7059(3)	0.0488(15)	1
C19	1.0376(4)	0.5111(3)	0.8140(3)	0.0390(13)	1
C20	0.9551(4)	0.5365(3)	0.8496(3)	0.0440(15)	1
C21	0.9706(5)	0.5604(3)	0.9133(3)	0.0566(16)	1
C22	1.0727(6)	0.5595(3)	0.9443(3)	0.0584(16)	1
C23	1.1566(5)	0.5359(3)	0.9108(3)	0.0582(18)	1
C24	1.1403(4)	0.5122(3)	0.8471(3)	0.0480(15)	1
C25	0.6796(4)	0.2967(3)	0.7023(3)	0.0578(17)	1
C26	0.5993(5)	0.3324(4)	0.6639(4)	0.088(3)	1
C27	0.6411(5)	0.4148(3)	0.6649(3)	0.0699(19)	1
C28	0.7239(4)	0.4230(4)	0.7197(3)	0.0542(17)	1
C29	0.8723(5)	0.1754(4)	0.6191(3)	0.069(2)	1
C30	0.8107(7)	0.1598(4)	0.5578(4)	0.102(3)	1
C31	0.8541(8)	0.2200(5)	0.5175(4)	0.120(3)	1
C32	0.8833(6)	0.2856(4)	0.5630(3)	0.081(2)	1
C33	1.2216(6)	0.4203(4)	0.6509(4)	0.102(3)	1
C34	1.2999(7)	0.4096(5)	0.6064(5)	0.119(3)	1
C35	1.2805(6)	0.3331(5)	0.5785(4)	0.089(2)	1
C36	1.1947(5)	0.2938(4)	0.6173(3)	0.083(2)	1
C37	1.1240(5)	0.3212(4)	0.8885(3)	0.069(2)	1
C38	1.2058(6)	0.2769(6)	0.9160(4)	0.118(3)	1
C39	1.2875(6)	0.2722(5)	0.8671(4)	0.109(3)	1
C40	1.2466(4)	0.3064(4)	0.8080(3)	0.073(2)	1
C41	0.5677(4)	0.9910(3)	0.7317(2)	0.0326(12)	1
C42	0.4905(4)	1.0048(3)	0.7777(2)	0.0341(13)	1
C43	0.4342(4)	1.0660(3)	0.7795(3)	0.0379(14)	1
C44	0.4504(4)	1.1188(3)	0.7342(3)	0.0453(14)	1
C45	0.5226(4)	1.1077(3)	0.6865(3)	0.0418(14)	1
C46	0.5762(4)	1.0448(3)	0.6850(2)	0.0364(13)	1
C47	0.7046(4)	0.9147(3)	0.6979(2)	0.0347(13)	1
C48	0.7087(4)	0.8448(3)	0.6690(3)	0.0447(14)	1
C49	0.7940(5)	0.8263(3)	0.6341(3)	0.0531(16)	1
C50	0.8852(4)	0.8779(4)	0.6277(3)	0.0554(17)	1
C51	0.8885(4)	0.9475(3)	0.6575(3)	0.0484(15)	1
C52	0.8000(4)	0.9651(3)	0.6914(2)	0.0400(13)	1
C53	0.5152(4)	0.6161(3)	0.8131(3)	0.0390(14)	1
C54	0.5552(4)	0.6373(3)	0.8755(3)	0.0365(13)	1
C55	0.5755(4)	0.5921(3)	0.9247(3)	0.0432(15)	1
C56	0.5538(4)	0.5161(3)	0.9136(3)	0.0471(15)	1
C57	0.5134(4)	0.4899(3)	0.8533(3)	0.0469(15)	1
C58	0.4946(4)	0.5372(3)	0.8049(3)	0.0412(14)	1
C59	0.4765(5)	0.6459(3)	0.7050(3)	0.0484(16)	1
C60	0.5572(6)	0.6221(4)	0.6663(3)	0.0579(19)	1
C61	0.5419(8)	0.6054(4)	0.6020(4)	0.084(2)	1
C62	0.4405(10)	0.6102(4)	0.5720(4)	0.105(3)	1
C63	0.3582(8)	0.6326(4)	0.6071(4)	0.095(3)	1
C64	0.3741(6)	0.6487(4)	0.6729(3)	0.0670(19)	1
C65	0.3100(5)	0.7238(4)	0.8874(4)	0.0733(19)	1
C66	0.2052(5)	0.7408(4)	0.9144(4)	0.086(2)	1
C67	0.2261(4)	0.8197(3)	0.9404(3)	0.0654(19)	1
C68	0.3420(5)	0.8444(4)	0.9278(3)	0.0690(19)	1
C69	0.2613(4)	0.8465(4)	0.7454(3)	0.070(2)	1
C70	0.2096(6)	0.8839(4)	0.6903(4)	0.093(3)	1
C71	0.2759(8)	0.8751(8)	0.6387(4)	0.194(7)	1
C72	0.3766(5)	0.8492(4)	0.6575(3)	0.067(2)	1
C73	0.7988(4)	0.7291(4)	0.8038(3)	0.0648(18)	1
C74	0.8885(7)	0.7385(5)	0.8519(5)	0.143(4)	1
C75	0.9269(6)	0.8206(4)	0.8544(6)	0.169(6)	1

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C76	0.8411(4)	0.8552(4)	0.8273(4)	0.074(2)	1
C77	0.6533(5)	0.9654(3)	0.9222(3)	0.071(2)	1
C78	0.7280(6)	0.9752(4)	0.9803(4)	0.092(3)	1
C79	0.6966(8)	0.9127(5)	1.0177(4)	0.130(4)	1
C80	0.6490(5)	0.8501(3)	0.9721(3)	0.0600(17)	1
Eu1	0.98330(2)	0.33503(2)	0.72982(1)	0.03463(9)	1
Eu2	0.53729(2)	0.81265(2)	0.80246(1)	0.03507(9)	1
F1	1.0575(2)	0.19204(17)	0.71895(14)	0.0466(8)	1
F2	1.1724(2)	0.07596(18)	0.72746(15)	0.0570(9)	1
F3	1.1459(2)	-0.01914(19)	0.82911(18)	0.0731(11)	1
F4	1.0071(2)	0.01274(19)	0.92269(16)	0.0683(10)	1
F5	0.8974(2)	0.13028(18)	0.91727(14)	0.0558(8)	1
F6	0.8890(2)	0.36489(15)	0.84682(13)	0.0431(7)	1
F7	0.7190(2)	0.40276(19)	0.90979(16)	0.0643(10)	1
F8	0.5500(2)	0.2945(2)	0.94108(16)	0.0658(10)	1
F9	0.5563(2)	0.15101(19)	0.89916(15)	0.0597(9)	1
F10	0.7237(2)	0.11337(17)	0.83002(14)	0.0484(8)	1
F11	0.9399(3)	0.42693(18)	0.63272(15)	0.0589(10)	1
F12	0.8960(3)	0.5115(2)	0.53351(16)	0.0784(11)	1
F13	0.9352(3)	0.6642(2)	0.54558(18)	0.0917(13)	1
F14	1.0184(3)	0.7280(2)	0.6631(2)	0.0943(12)	1
F15	1.0641(3)	0.64586(19)	0.76054(18)	0.0762(11)	1
F16	0.8546(3)	0.5395(2)	0.82113(17)	0.0694(11)	1
F17	0.8875(3)	0.5833(2)	0.94626(17)	0.0839(11)	1
F18	1.0883(3)	0.5843(2)	1.00656(16)	0.0872(12)	1
F19	1.2575(3)	0.5369(2)	0.94027(18)	0.0948(13)	1
F20	1.2254(2)	0.4913(2)	0.81534(17)	0.0735(10)	1
F21	0.4699(2)	0.95336(17)	0.82390(14)	0.0449(7)	1
F22	0.3631(2)	1.07393(17)	0.82649(15)	0.0536(8)	1
F23	0.3981(3)	1.18095(18)	0.73482(17)	0.0696(10)	1
F24	0.5374(2)	1.15725(18)	0.63913(16)	0.0595(9)	1
F25	0.6401(2)	1.03645(18)	0.63366(14)	0.0537(9)	1
F26	0.6212(2)	0.79129(16)	0.67463(15)	0.0563(8)	1
F27	0.7896(3)	0.75711(19)	0.60580(18)	0.0768(11)	1
F28	0.9707(3)	0.8613(2)	0.59229(18)	0.0780(11)	1
F29	0.9767(2)	0.99957(19)	0.65287(16)	0.0651(10)	1
F30	0.8088(2)	1.03256(16)	0.72296(14)	0.0499(8)	1
F31	0.5792(2)	0.71347(16)	0.88967(14)	0.0525(8)	1
F32	0.6169(3)	0.62058(19)	0.98293(15)	0.0647(10)	1
F33	0.5693(3)	0.4688(2)	0.96268(17)	0.0754(10)	1
F34	0.4917(3)	0.41456(18)	0.84142(17)	0.0662(10)	1
F35	0.4513(2)	0.50591(17)	0.74822(16)	0.0583(10)	1
F36	0.6580(3)	0.6152(2)	0.69375(18)	0.0801(11)	1
F37	0.6239(4)	0.5832(3)	0.5668(2)	0.1287(18)	1
F38	0.4211(5)	0.5945(3)	0.5078(2)	0.167(2)	1
F39	0.2561(4)	0.6364(3)	0.5799(2)	0.154(2)	1
F40	0.2901(3)	0.6679(2)	0.7062(2)	0.0959(14)	1
N1	0.9068(3)	0.2246(2)	0.8031(2)	0.0337(11)	1
N2	1.0197(3)	0.4823(2)	0.7497(2)	0.0419(11)	1
N3	0.6153(3)	0.9261(2)	0.73520(19)	0.0356(10)	1
N4	0.4964(3)	0.6689(3)	0.7697(2)	0.0441(11)	1
O1	0.7705(3)	0.3533(2)	0.71980(18)	0.0519(10)	1
O2	0.9052(3)	0.2545(2)	0.62456(18)	0.0521(10)	1
O3	1.1531(3)	0.3496(2)	0.65865(19)	0.0628(11)	1
O4	1.1381(3)	0.3238(2)	0.81956(19)	0.0556(11)	1
O5	0.3752(3)	0.7943(2)	0.87955(17)	0.0495(10)	1
O6	0.3710(3)	0.8356(2)	0.72601(19)	0.0595(11)	1
O7	0.7498(3)	0.7977(2)	0.80846(19)	0.0556(11)	1
O8	0.6191(3)	0.8854(2)	0.91390(17)	0.0503(10)	1

Das im Kristall enthaltene Hexanmolekül wurde mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpakets entfernt.

1.2.19. [Li(BPFPA)]

Name der Messung	wb04
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.46 x 0.23 x 0.19 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Zellkonstanten	Z = 4 a = 7.3910(14) Å b = 23.376(3) Å c = 14.922(4) Å α = 90°. β = 108.620(15)°. γ = 90°.
Volumen	2443.2(8) Å ³
Bestimmung der Zelle	9158 Reflexe mit Θ zwischen 2.7 und 25.7°.
Summenformel	C ₂₄ F ₂₀ Li ₂ N ₂
Molekulargewicht	2840.56
Dichte (berechnet)	1.931 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.221 mm ⁻¹
F(000)	1376

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	20584
Zahl der unabhängigen Reflexe	4489 [R(int) = 0.1662]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	99.9 %
Beobachtete Reflexe	2962[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4489
Extinktionskoeffizient	X = 0.0075(8)
Absorptionskorrektur	SPHERICAL (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.8629 / 0.8614
Restelektronendichte max./min.	0.360 / -0.370 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4489 / 0 / 434
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.883
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1261
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0496

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C001	0.0023(3)	0.11976(9)	0.35999(17)	0.0254(5)	1
C002	0.1354(3)	0.07670(9)	0.36674(19)	0.0300(6)	1
C003	0.1009(4)	0.01933(10)	0.3768(2)	0.0392(7)	1
C004	-0.0711(4)	0.00293(10)	0.3837(2)	0.0419(7)	1
C005	-0.2060(4)	0.04385(10)	0.3806(2)	0.0361(6)	1
C006	-0.1699(3)	0.10101(9)	0.36872(18)	0.0279(5)	1
C007	-0.0203(3)	0.22252(9)	0.36965(17)	0.0254(5)	1
C008	-0.0532(3)	0.22942(9)	0.45534(17)	0.0265(5)	1
C009	-0.1086(4)	0.21863(10)	-0.01721(17)	0.0291(5)	1
C010	-0.1274(4)	0.17040(10)	-0.07309(19)	0.0344(6)	1
C011	-0.0944(4)	0.17519(9)	-0.15768(19)	0.0337(6)	1
C012	-0.0453(4)	0.27239(9)	0.31462(17)	0.0283(5)	1
C101	0.3730(3)	0.23138(9)	0.16608(17)	0.0257(5)	1
C102	0.4026(3)	0.24267(9)	0.08017(17)	0.0272(5)	1
C103	0.4547(3)	0.20380(10)	0.55722(18)	0.0304(6)	1
C104	0.4726(4)	0.15812(10)	0.6180(2)	0.0357(6)	1
C105	0.4442(4)	0.16710(10)	0.7035(2)	0.0363(7)	1
C106	0.4004(4)	0.27844(10)	0.22637(18)	0.0302(6)	1
C107	0.3517(3)	0.12876(9)	0.16047(17)	0.0245(5)	1
C108	0.2148(3)	0.08535(9)	0.14419(18)	0.0268(5)	1
C109	0.2441(4)	0.02997(9)	0.12155(19)	0.0324(6)	1
C110	0.4164(4)	0.01553(10)	0.1120(2)	0.0331(6)	1
C111	-0.4431(3)	0.05672(10)	0.1255(2)	0.0315(6)	1
C112	-0.4770(3)	0.11177(9)	0.14944(18)	0.0263(5)	1
F001	0.3079(2)	0.09224(6)	0.35859(12)	0.0383(4)	1
F002	0.2371(2)	-0.01936(6)	0.37985(16)	0.0613(6)	1
F003	-0.1087(3)	-0.05264(6)	0.39393(16)	0.0620(6)	1
F004	-0.3758(2)	0.02809(6)	0.38753(15)	0.0532(5)	1
F005	-0.31269(19)	0.13905(5)	0.36206(11)	0.0338(4)	1
F006	-0.0263(2)	0.18560(5)	0.51664(10)	0.0347(4)	1
F007	-0.1421(2)	0.21453(6)	0.06646(11)	0.0373(4)	1
F008	-0.1781(3)	0.12080(6)	-0.04299(13)	0.0530(5)	1
F009	-0.1130(3)	0.12978(6)	-0.21475(12)	0.0495(5)	1
F010	-0.0201(2)	0.26851(5)	0.22881(10)	0.0371(4)	1
F101	0.3767(2)	0.20126(5)	0.01358(10)	0.0348(4)	1
F102	0.4873(2)	0.19627(6)	0.47373(11)	0.0391(4)	1
F103	0.5173(3)	0.10623(6)	0.59323(13)	0.0560(5)	1
F104	0.4639(3)	0.12446(6)	0.76509(13)	0.0536(5)	1
F105	0.3818(2)	0.26989(6)	0.31272(11)	0.0399(4)	1
F107	0.0440(2)	0.09921(6)	0.15554(11)	0.0365(4)	1
F108	0.1043(2)	-0.00898(6)	0.10902(13)	0.0467(4)	1
F109	0.4532(2)	-0.03787(6)	0.08907(14)	0.0492(5)	1
F110	-0.2741(2)	0.04237(6)	0.11771(14)	0.0458(4)	1
F111	-0.33131(19)	0.15016(5)	0.16557(11)	0.0327(4)	1
Li1	0.3342(6)	0.17808(17)	0.3374(3)	0.0334(9)	1
Li2	0.0207(6)	0.18130(17)	0.1932(3)	0.0331(9)	1
N001	0.0493(3)	0.17446(7)	0.33617(15)	0.0255(4)	1
N101	0.3069(3)	0.18110(7)	0.19413(15)	0.0268(5)	1

1.2.20. [Li(PFNFSI)(THF)₂]

Name der Messung	tld69
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.38 x 0.13 x 0.13 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
Zellkonstanten	Z = 8 a = 44.938(6) Å α = 90°. b = 5.7930(6) Å β = 116.317(14)°. c = 20.246(3) Å γ = 90°.
Volumen	4724.3(11) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit Θ zwischen 2.0 und 25.8°.
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ F ₁₄ Li N O ₄ S
Molekulargewicht	4921.28
Dichte (berechnet)	1.730 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.275 mm ⁻¹
F(000)	2464

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	21764
Zahl der unabhängigen Reflexe	4403 [R(int) = 0.0540]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	98.0 %
Beobachtete Reflexe	2589[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4403
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.9508 / 0.9366
Restelektronendichte max./min.	0.776 / -0.451 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4403 / 0 / 352
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.944
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1594
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0586

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.16208(8)	1.3815(6)	0.26716(17)	0.0304(8)	1
C2	0.19105(8)	1.4571(7)	0.26582(18)	0.0343(8)	1
C3	0.20705(8)	1.6567(7)	0.30036(19)	0.0418(10)	1
C4	0.19467(9)	1.7869(7)	0.33888(19)	0.0419(9)	1
C5	0.16617(10)	1.7190(7)	0.34231(19)	0.0444(10)	1
C6	0.15033(8)	1.5212(7)	0.30730(18)	0.0367(9)	1
C7	0.08440(9)	1.1446(7)	0.12699(19)	0.0382(9)	1
C8	0.06867(9)	0.9349(7)	0.14539(19)	0.0375(9)	1
C9	0.03350(9)	0.9673(7)	0.1392(2)	0.0437(10)	1
C10	0.01500(11)	0.7526(9)	0.1420(3)	0.0633(13)	1
C11	0.11157(13)	0.8765(9)	-0.0532(2)	0.0708(15)	1
C12	0.08121(12)	0.9016(10)	-0.1230(3)	0.0697(14)	1
C13	0.06202(12)	0.6895(10)	-0.1302(3)	0.0756(16)	1
C14	0.07766(15)	0.5699(12)	-0.0621(3)	0.104(3)	1
C15	0.20488(12)	0.8373(10)	0.1098(3)	0.0674(14)	1
C16	0.22066(12)	0.8451(9)	0.0598(3)	0.0596(12)	1
C17	0.20832(11)	0.6361(9)	0.0119(3)	0.0605(12)	1
C18	0.19115(12)	0.4983(8)	0.0465(3)	0.0644(13)	1
F1	0.20483(5)	1.3291(4)	0.23123(12)	0.0509(6)	1
F2	0.23526(5)	1.7218(5)	0.29760(14)	0.0645(7)	1
F3	0.21031(7)	1.9810(5)	0.37318(13)	0.0689(8)	1
F4	0.15396(7)	1.8452(5)	0.38023(14)	0.0690(8)	1
F5	0.12273(6)	1.4578(5)	0.31227(12)	0.0571(7)	1
F6	0.07849(6)	1.3309(4)	0.15920(16)	0.0646(8)	1
F7	0.06821(6)	1.1790(6)	0.05376(13)	0.0738(9)	1
F8	0.08852(5)	0.8524(4)	0.21104(12)	0.0535(7)	1
F9	0.06556(6)	0.7672(5)	0.09561(15)	0.0625(7)	1
F10	0.03630(6)	1.0970(5)	0.19823(14)	0.0643(7)	1
F11	0.01485(5)	1.0874(4)	0.07909(12)	0.0557(6)	1
F12	0.03307(7)	0.6216(5)	0.1985(2)	0.0859(10)	1
F13	0.00637(8)	0.6277(6)	0.0802(2)	0.1038(12)	1
F14	-0.01275(7)	0.8026(6)	0.1448(2)	0.0956(11)	1
Li1	0.13802(14)	0.6306(11)	0.0852(3)	0.0361(13)	1
O1	0.13365(6)	0.8971(4)	0.13633(14)	0.0429(6)	1
O2	0.13356(6)	1.3091(4)	0.10917(13)	0.0370(6)	1
O3	0.10755(7)	0.6776(5)	-0.01646(14)	0.0548(8)	1
O4	0.18080(6)	0.6578(5)	0.08554(16)	0.0467(7)	1
S1	0.12975(2)	1.13079(15)	0.15508(5)	0.0315(2)	1

1.2.21. [ⁱPr₂IM][BPFPA]

Name der Messung	tlgi1
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.42 x 0.15 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
Zellkonstanten	Z = 4 a = 14.1670(16) Å α = 90°. b = 11.0290(10) Å β = 91.0680(10)°. c = 13.6160(14) Å γ = 90°.
Volumen	2127.1(4) Å ³
Bestimmung der Zelle	8436 Reflexe mit Θ zwischen 1.5 und 27.1°.
Summenformel	C ₂₁ H ₁₇ F ₁₀ N ₃
Molekulargewicht	501.38
Dichte (berechnet)	1.566 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.155 mm ⁻¹
F(000)	1016

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	10551
Zahl der unabhängigen Reflexe	2269 [R(int) = 0.0338]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	100.0 %
Beobachtete Reflexe	1627[I>2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2269
Extinktionskoeffizient	X = 0.0051(8)
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.9961 / 0.9401
Restelektronendichte max./min.	0.208 / -0.231 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	aus der Differenzfourierkarte erhalten
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	2269 / 0 / 190
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	1.032
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1020
R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0355

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	-0.07319(10)	0.24852(13)	0.70554(9)	0.0423(3)	1
C2	-0.06985(12)	0.13814(14)	0.65409(11)	0.0488(4)	1
C3	-0.14604(14)	0.08924(15)	0.60414(12)	0.0574(4)	1
C4	-0.23086(13)	0.14860(17)	0.60010(12)	0.0601(5)	1
C5	-0.23784(11)	0.25846(18)	0.64711(12)	0.0578(4)	1
C6	-0.16196(11)	0.30490(14)	0.69924(10)	0.0473(4)	1
C10	0.20126(12)	0.65296(18)	0.89050(13)	0.0534(4)	1
C11	0.05763(15)	0.6663(2)	0.99637(12)	0.0605(4)	1
C12	0.09908(11)	0.61844(14)	0.90251(10)	0.0450(4)	1
C13	0.0000	0.59177(19)	0.7500	0.0393(4)	1
C14	0.02619(11)	0.78080(14)	0.79152(11)	0.0469(4)	1
F1	0.01266(7)	0.07761(8)	0.64917(7)	0.0607(3)	1
F2	-0.13668(9)	-0.01741(9)	0.55630(8)	0.0807(4)	1
F3	-0.30598(8)	0.10039(12)	0.55110(9)	0.0840(4)	1
F4	-0.31972(7)	0.32019(13)	0.64361(8)	0.0829(4)	1
F5	-0.17395(7)	0.41080(9)	0.74780(7)	0.0611(3)	1
N1	0.0000	0.30871(15)	0.7500	0.0435(4)	1
N11	0.04236(8)	0.66198(10)	0.81671(8)	0.0397(3)	1

1.2.22. [EMMIM][BPFPA]

Name der Messung	tlc21
Habitus, Farbe	Quader, hellgelb
Kristallgröße	0.51 x 0.45 x 0.24 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Zellkonstanten	Z = 4 a = 16.8219(18) Å α = 90°. b = 6.6167(5) Å β = 93.172(13)°. c = 17.1984(19) Å γ = 90°.
Volumen	1911.3(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit Θ zwischen 2.4 und 25.9°.
Summenformel	C ₁₉ H ₁₃ F ₁₀ N ₃
Molekulargewicht	473.32
Dichte (berechnet)	1.645 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.168 mm ⁻¹
F(000)	952

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	14304
Zahl der unabhängigen Reflexe	3592 [R(int) = 0.0452]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	97.3 %
Beobachtete Reflexe	2605[I>2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3592
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	1.0615 / 0.7828
Restelektronendichte max./min.	0.249 / -0.181 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	aus der Differenzfourierkarte erhalten
Verwendete Programme	SIR2004 (Giacovazzo <i>et al.</i> 2004) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	3592 / 0 / 341
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	1.005
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1185
R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0414

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.75315(12)	-0.1977(3)	0.69464(10)	0.0386(4)	1
C2	0.67649(13)	0.0647(3)	0.71765(12)	0.0453(5)	1
C3	0.74610(13)	0.0944(3)	0.75684(11)	0.0428(5)	1
C4	0.87513(15)	-0.1007(4)	0.77429(16)	0.0542(6)	1
C5	0.78386(17)	-0.3919(3)	0.66595(14)	0.0512(5)	1
C6	0.61556(17)	-0.2077(4)	0.62991(15)	0.0602(7)	1
C7	0.58387(15)	-0.0721(4)	0.56753(14)	0.0568(6)	1
C8	0.83789(11)	0.0593(2)	0.41695(10)	0.0349(4)	1
C9	0.83463(11)	0.0837(3)	0.49755(11)	0.0363(4)	1
C10	0.89466(12)	0.1709(3)	0.54414(10)	0.0397(4)	1
C11	0.96305(11)	0.2382(3)	0.51287(12)	0.0401(5)	1
C12	0.97006(11)	0.2162(3)	0.43373(12)	0.0398(4)	1
C13	0.90945(11)	0.1298(3)	0.38809(11)	0.0376(4)	1
C14	0.72274(11)	-0.1408(3)	0.38321(10)	0.0363(4)	1
C15	0.64686(12)	-0.1331(3)	0.34440(11)	0.0434(5)	1
C16	0.58874(12)	-0.2744(4)	0.35388(12)	0.0511(5)	1
C17	0.60110(13)	-0.4332(3)	0.40430(14)	0.0538(6)	1
C18	0.67431(13)	-0.4505(3)	0.44368(12)	0.0465(5)	1
C19	0.73279(11)	-0.3102(3)	0.43261(11)	0.0393(4)	1
F1	0.76829(7)	0.02734(17)	0.53305(6)	0.0471(3)	1
F2	0.88624(9)	0.19133(19)	0.62105(6)	0.0560(3)	1
F3	1.02247(7)	0.32012(17)	0.55831(8)	0.0561(4)	1
F4	1.03723(7)	0.27559(18)	0.40151(8)	0.0555(3)	1
F5	0.92034(7)	0.11075(17)	0.31084(6)	0.0495(3)	1
F6	0.63077(8)	0.0201(2)	0.29356(7)	0.0598(4)	1
F7	0.51762(8)	-0.2564(3)	0.31327(9)	0.0765(5)	1
F8	0.54382(9)	-0.5719(3)	0.41477(10)	0.0843(5)	1
F9	0.68873(9)	-0.60675(18)	0.49265(8)	0.0658(4)	1
F10	0.80487(7)	-0.34345(17)	0.46921(7)	0.0498(3)	1
N1	0.68120(10)	-0.1184(2)	0.67864(9)	0.0417(4)	1
N2	0.79332(9)	-0.0693(2)	0.74240(9)	0.0384(4)	1
N3	0.77846(9)	-0.0035(2)	0.36458(9)	0.0408(4)	1

1.2.23. [BMMIM][BPFPA]

Name der Messung	tlc22
Habitus, Farbe	Quader, farblos
Kristallgröße	0.39 x 0.36 x 0.15 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zellkonstanten	Z = 2 a = 9.8625(11) Å α = 81.843(13)°. b = 10.3192(12) Å β = 80.651(13)°. c = 10.8965(12) Å γ = 75.228(13)°.
Volumen	1052.2(2) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit Θ zwischen 2.1 und 26°.
Summenformel	C ₂₁ H ₁₇ F ₁₀ N ₃
Molekulargewicht	501.38
Dichte (berechnet)	1.583 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.157 mm ⁻¹
F(000)	508

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	10424
Zahl der unabhängigen Reflexe	3839 [R(int) = 0.0573]
Vollständigkeit bis zu Θ = 25.00°	93.5 %
Beobachtete Reflexe	3077[I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3839
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max. / min. Transmission	0.9768 / 0.9413
Restelektronendichte max./min.	0.196 / -0.163 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	"Full-matrix least-squares" gegen F ²
Behandlung der Protonen	aus der Differenzfourierkarte erhalten
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	3839 / 0 / 375
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	1.037
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0984
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0345

	x	y	z	U(eq)	Besetzung
C1	0.37417(12)	0.36725(12)	0.23390(13)	0.0294(3)	1
C2	0.46152(13)	0.39797(14)	0.31006(15)	0.0353(3)	1
C3	0.50887(14)	0.51484(16)	0.28980(17)	0.0448(4)	1
C4	0.46980(16)	0.60964(15)	0.19163(19)	0.0492(4)	1
C5	0.38511(16)	0.58428(14)	0.11361(17)	0.0452(4)	1
C6	0.34108(14)	0.46553(13)	0.13356(14)	0.0350(3)	1
C7	0.21823(12)	0.22652(12)	0.22863(12)	0.0252(3)	1
C8	0.20998(14)	0.09689(13)	0.20725(13)	0.0304(3)	1
C9	0.08827(16)	0.06737(14)	0.18475(14)	0.0375(3)	1
C10	-0.03582(15)	0.16574(16)	0.18327(15)	0.0415(4)	1
C11	-0.03510(14)	0.29344(15)	0.20576(14)	0.0372(3)	1
C12	0.08680(13)	0.32133(12)	0.22851(13)	0.0293(3)	1
C13	0.23171(12)	0.17838(12)	-0.23687(12)	0.0259(3)	1
C14	0.38559(13)	0.01244(14)	-0.32943(14)	0.0323(3)	1
C15	0.32448(14)	0.10096(14)	-0.41936(15)	0.0332(3)	1
C16	0.36304(16)	-0.00350(15)	-0.09458(15)	0.0349(3)	1
C17	0.14587(17)	0.26219(16)	-0.13870(16)	0.0388(3)	1
C18	0.13833(15)	0.32033(13)	-0.42473(15)	0.0335(3)	1
C19	-0.01399(15)	0.30822(14)	-0.41384(16)	0.0355(3)	1
C20	-0.03257(15)	0.18284(15)	-0.46061(15)	0.0358(3)	1
C21	-0.18741(19)	0.1891(2)	-0.4643(2)	0.0529(4)	1
F1	0.50198(9)	0.30821(9)	0.40785(10)	0.0497(3)	1
F2	0.59281(10)	0.53727(11)	0.36658(12)	0.0658(3)	1
F3	0.51505(12)	0.72472(10)	0.17131(14)	0.0752(4)	1
F4	0.34748(12)	0.67435(10)	0.01590(12)	0.0683(3)	1
F5	0.26603(9)	0.44305(9)	0.04845(9)	0.0457(2)	1
F6	0.32821(9)	-0.00388(7)	0.20674(9)	0.0422(2)	1
F7	0.09109(11)	-0.05811(9)	0.16035(10)	0.0553(3)	1
F8	-0.15487(11)	0.13705(12)	0.16109(12)	0.0691(3)	1
F9	-0.15583(9)	0.39090(10)	0.20956(11)	0.0583(3)	1
F10	0.07626(8)	0.44643(8)	0.26061(8)	0.0392(2)	1
N1	0.34127(11)	0.24343(10)	0.25731(11)	0.0293(3)	1
N2	0.32660(10)	0.06187(10)	-0.21672(10)	0.0263(2)	1
N3	0.22934(10)	0.20389(10)	-0.35989(11)	0.0273(2)	1

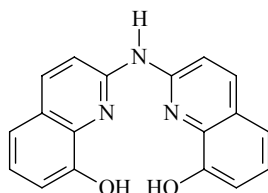
1.3. Kristallstrukturuntersuchungen von nicht selbst synthetisierten Verbindungen

In diesem Teil der Arbeit werden Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen von 43 organischen und metallorganischen Verbindungen vorgestellt. Die Verbindungen und Einkristalle wurden von den Mitarbeitern der eigenen Arbeitsgruppe hergestellt und sind Bestandteil von Diplom- oder Promotionsarbeiten.

Die Messungen wurden teilweise selbst, jedoch zum überwiegenden Teil von der zentralen Serviceabteilung für Röntgenstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Der Gang der Röntgenstrukturanalyse war analog zu dem in Kapitel 1.1 vorgestellten Weg.

Im Folgenden sind die wichtigsten Kristall-, Lösungs- und Verfeinerungsparameter und jeweils ein Bild der Struktur angegeben. Eine Diskussion der Strukturen selbst unterbleibt in dieser Arbeit. Der Leser sei an dieser Stelle auf die entsprechenden Arbeiten der Arbeitskreismitglieder verwiesen.

1.3.1. Bis(8-hydroxychinolyl)amin · 2 MeOH (TL01-CC68-2)^[442]



Kristalldaten:

Name der Messung	cc68-2
Habitus, Farbe	Quader, gelb
Kristallgröße	0.3 x 0.12 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$Pn\bar{a}2_1$
Zellkonstanten	$Z = 4$ $a = 7.0417(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.9011(14) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 15.9011(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1780.5(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	3225 Reflexe mit θ zwischen 2.5 und 25.8°.
Summenformel	C ₂₀ H ₂₁ N ₃ O ₄
Molekulargewicht	367.40
Dichte (berechnet)	1.371 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.097 mm ⁻¹
F(000)	776

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	9803
Zahl der unabhängigen Reflexe	3475 [R(int) = 0.0777]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	100.0 %
Beobachtete Reflexe	1426 [$I > 2\sigma(I)$]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3475
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9959 und 0.9765
Flack Parameter	2(3)
Restelektronendichte max./min.	0.367 und -0.435 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden e·Å
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al., 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	3475 / 1 / 248
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.766
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1388$
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0451$

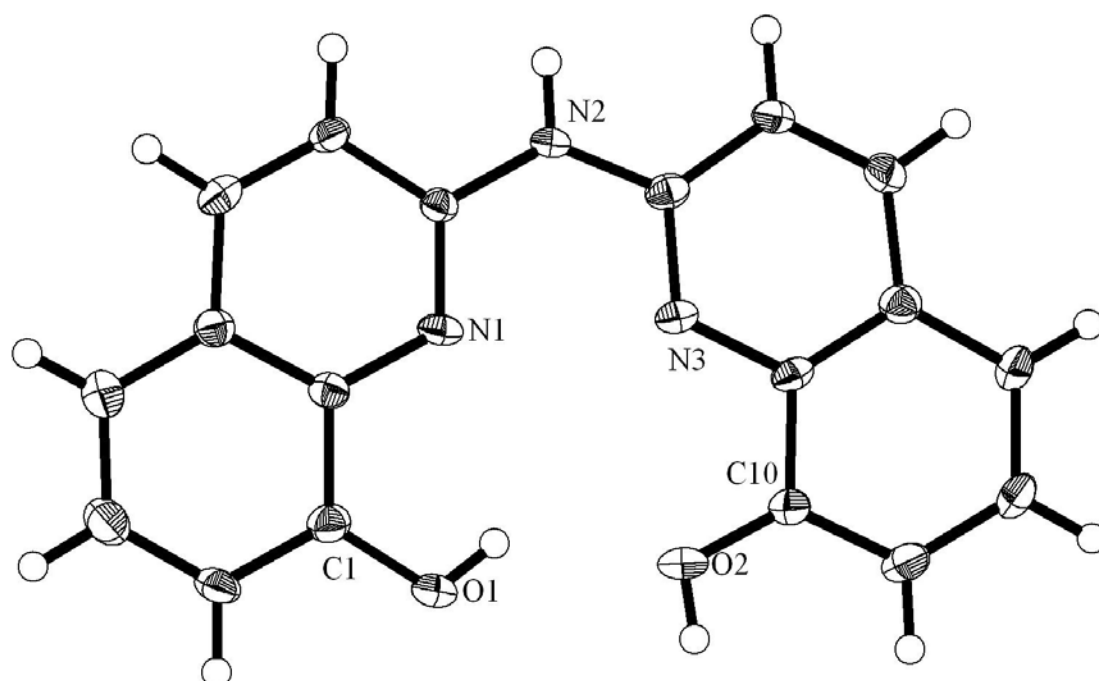
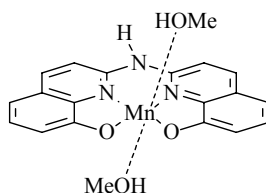


Abbildung 103: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Die beiden in der Zelle enthaltenen Methanolmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

1.3.2. Bis(8-oxychinolyl)aminmangan(II) · 2 MeOH (TL02-CCMN-N)^[442]



Kristalldaten:

Name der Messung	ccmn-n
Habitus, Farbe	Plättchen, gelb
Kristallgröße	0.36 x 0.06 x 0.01 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c a
Zellkonstanten	$a = 7.6657(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.4808(16) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 22.3610(17) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3510.7(5) Å ³
Bestimmung der Zelle	4708 Reflexe mit θ zwischen 2.1 und 26°.
Summenformel	C ₂₀ H ₁₉ Mn N ₃ O ₄
Molekulargewicht	420.32
Dichte (berechnet)	1.590 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.786 mm ⁻¹
F(000)	1736

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	18329
Zahl der unabhängigen Reflexe	3454 [R(int) = 0.1364]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	100.0 %
Beobachtete Reflexe	1529 [$I > 2\sigma(I)$]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3454
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9664 und 0.9042
Restelektronendichte max./min.	0.483 und -0.754 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	3454 / 0 / 255
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.778
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1351$
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0441$

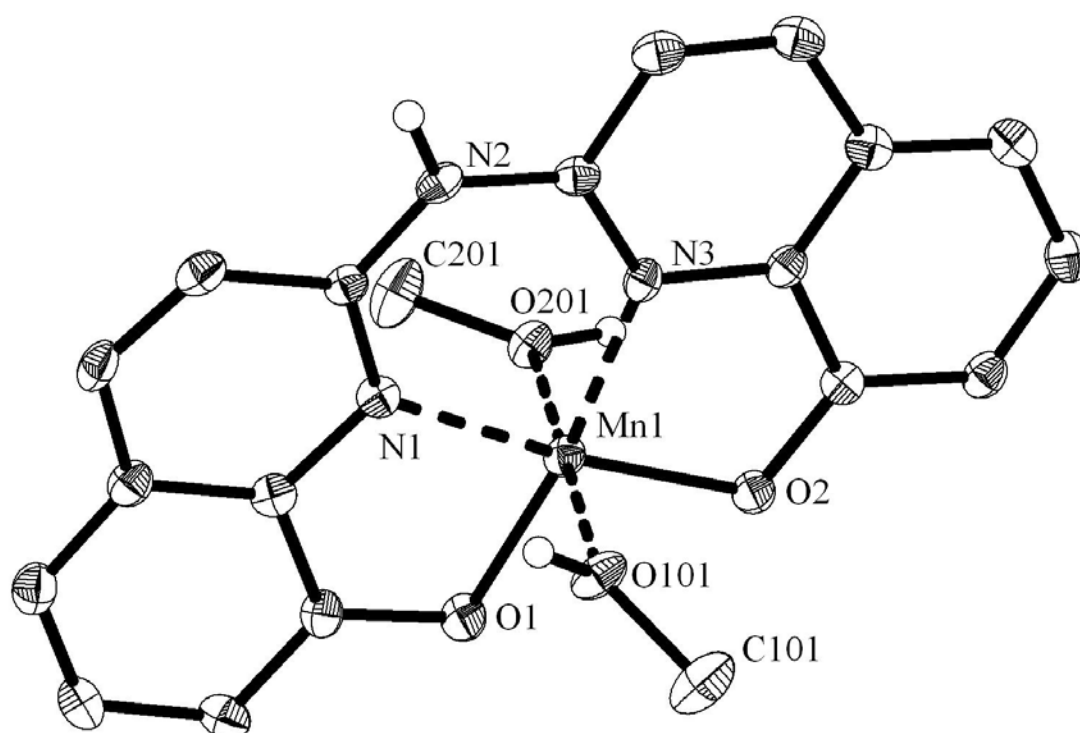
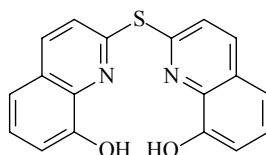


Abbildung 104: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.3. Bis(8-hydroxyquinolyl)thioether (TL03-CCS-dimer)^[442]



Kristalldaten:

Name der Messung	S-dimer
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.44 x 0.42 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c n
Zellkonstanten	$a = 20.9070(16) \text{ \AA}$ $b = 7.8602(6) \text{ \AA}$ $c = 18.0748(11) \text{ \AA}$
	$Z = 8$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2970.3(4) Å ³
Bestimmung der Zelle	7455 Reflexe mit θ zwischen 2 und 26.0°.
Summenformel	C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O ₂ S
Molekulargewicht	320.36
Dichte (berechnet)	1.433 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.229 mm ⁻¹
F(000)	1328

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	15617
Zahl der unabhängigen Reflexe	2918 [R(int) = 0.0510]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	99.9 %
Beobachtete Reflexe	1714 [I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2918
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9566 und 0.9163
Restelektronendichte max./min.	0.201 und -0.262 e·Å ⁻³
Strukturlösung	O-H-Protonen: in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert C-H-Protonen: nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	2918 / 0 / 216
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.805
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0924
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0362

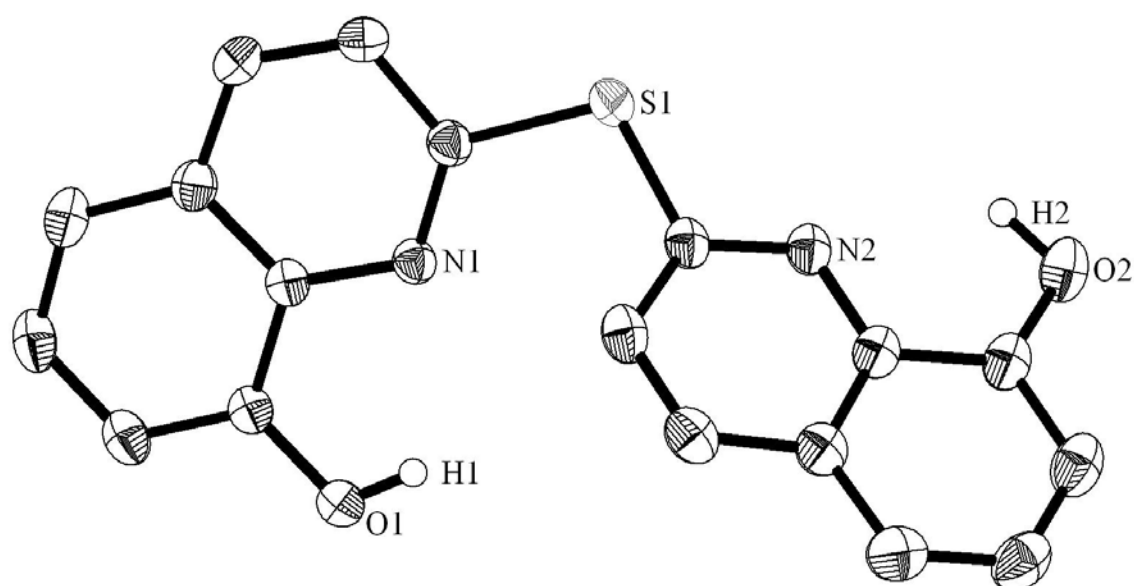
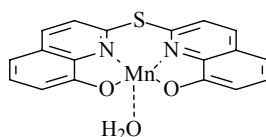


Abbildung 105: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.4. Bis(8-oxychinolyl)thioether(aqua)mangan(II) · MeOH (TL04-CCMN-S)^[442]



Kristalldaten:

Name der Messung	ccmn-s
Habitus, Farbe	dünnes Plättchen, gelb
Kristallgröße	0.18 x 0.09 x 0.01 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Zellkonstanten	Z = 4 a = 11.773(5) Å α = 90° b = 4.920(5) Å β = 109.591(10)° c = 31.978(5) Å γ = 90°
Volumen	1745.0(19) Å ³
Bestimmung der Zelle	1426 Reflexe mit θ zwischen 2.6 und 22.8°.
Summenformel	C ₁₉ H ₁₆ Mn N ₂ O ₄ S
Molekulargewicht	1693.35
Dichte (berechnet)	1.611 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.905 mm ⁻¹
F(000)	868

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	12276
Zahl der unabhängigen Reflexe	3199 [R(int) = 0.2099]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.9 %
Beobachtete Reflexe	1203[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3199
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	1.005 und 0.9087
Restelektronendichte max./min.	0.306 und -0.330 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	H ₂ O-Protonen: in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert C-H-Protonen und MeOH-Proton: nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) X-Area (STOE) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	3199 / 0 / 252
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.716
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1226
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0613

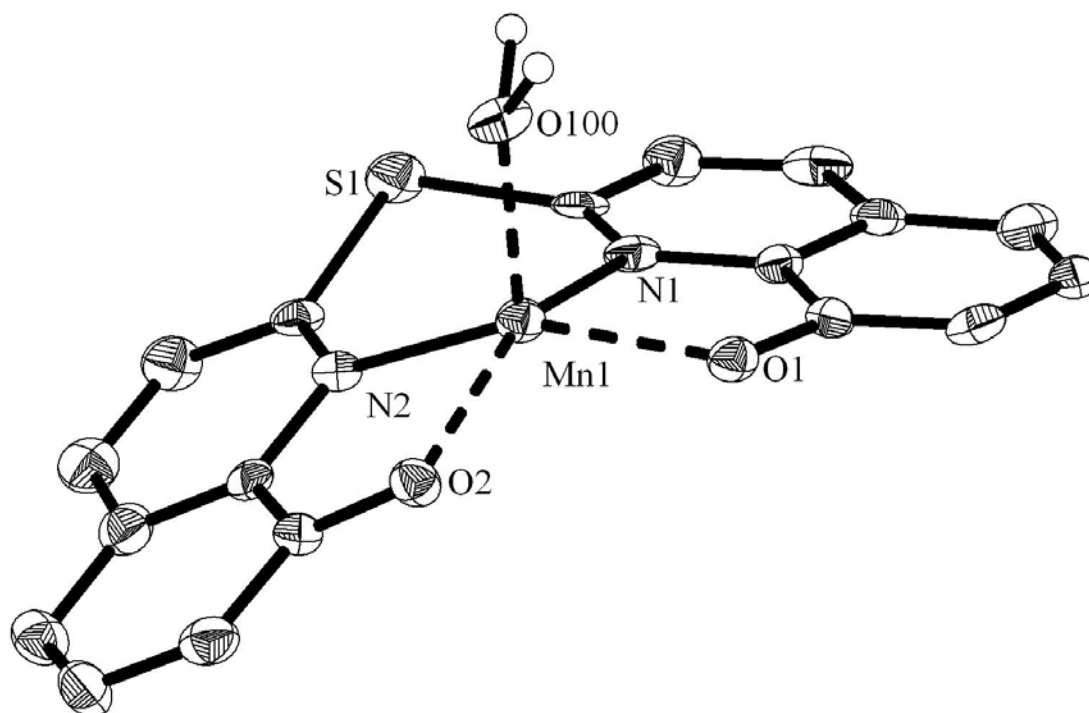
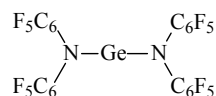


Abbildung 106: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Das in der Zelle enthaltene Methanolkemol ist aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

1.3.5. (BPFPA)₂Ge (TL11-ELM47)^[443]

Kristalldaten:

Name der Messung	elm47
Habitus, Farbe	Nadel, farblos
Kristallgröße	0.63 x 0.09 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c a
Zellkonstanten	$a = 14.1297(10) \text{ \AA}$ $b = 14.1233(10) \text{ \AA}$ $c = 24.4548(24) \text{ \AA}$
	$Z = 8$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4877(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 2.2 und 25.9°.
Summenformel	C ₂₄ F ₂₀ Ge N ₂
Molekulargewicht	768.85
Dichte (berechnet)	2.094 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.431 mm ⁻¹
F(000)	2960

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	32864
Zahl der unabhängigen Reflexe	4772 [R(int) = 0.0628]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	99.9 %
Beobachtete Reflexe	3057 [$I > 2\sigma(I)$]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4772
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.7631 und 0.7262
Restelektronendichte max./min.	0.364 und -0.232 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4772 / 0 / 424
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.813
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0715$
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0313$

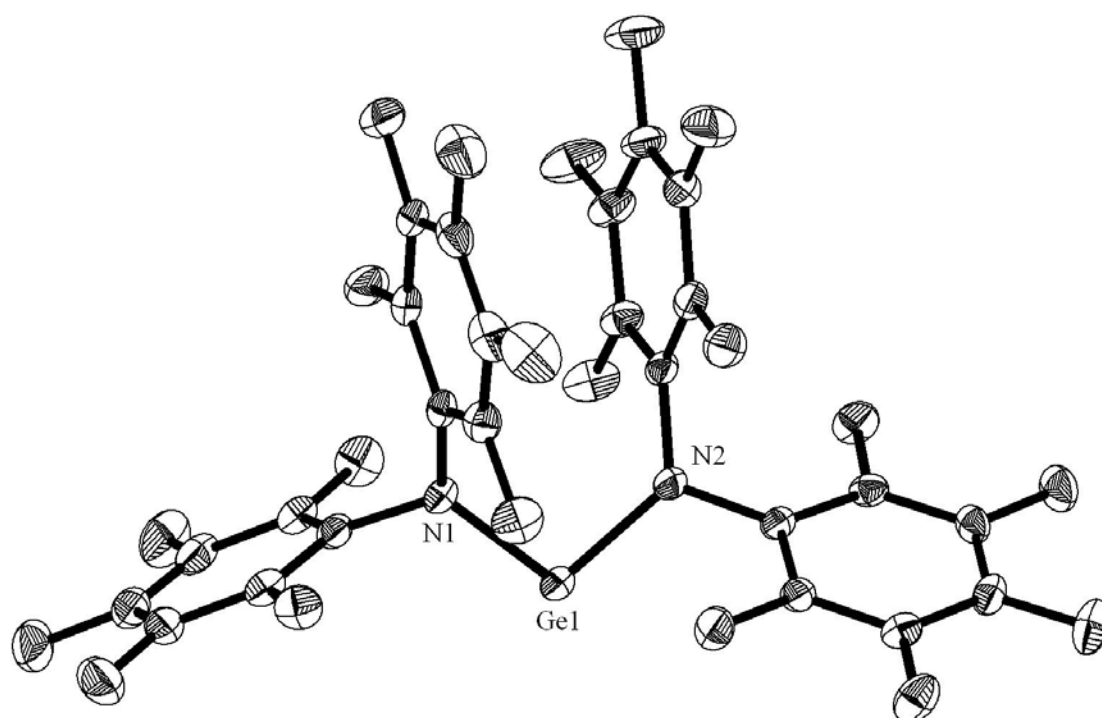
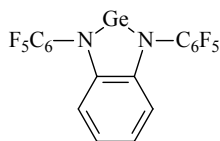


Abbildung 107: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.6. Germanium-N,N'-bis(pentafluorphenyl)-*o*-phenyldiamid · C₆H₁₄ (TL12-ELM44)^[443]



Kristalldaten:

Name der Messung	ELM44
Habitus, Farbe	Quader, farblos
Kristallgröße	0.3 x 0.27 x 0.27 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n m a
Zellkonstanten	$Z = 8$ $a = 6.1666(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.818(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 15.324(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1967.2(7) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 2.0 und 26°.
Summenformel	C ₉ H ₂ F ₅ Ge _{0.5} N ₂
Molekulargewicht	777.18
Dichte (berechnet)	1.968 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.670 mm ⁻¹
F(000)	1136

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	14500
Zahl der unabhängigen Reflexe	1981 [R(int) = 0.0612]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	99.8 %
Beobachtete Reflexe	1632 [$I > 2\sigma(I)$]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	1981
Absorptionskorrektur	keine
Restelektronendichte max./min.	0.363 und -1.175 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	Bruker SHELXTL SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	1981 / 0 / 143
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.622
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1319$
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0387$

Das Hexanmolekül wurde mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt.

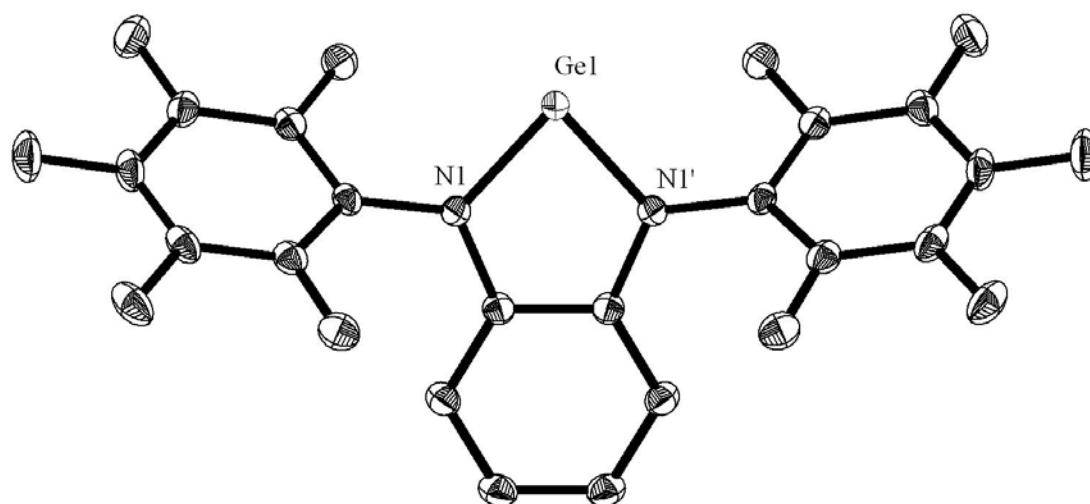
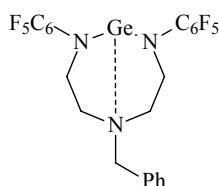


Abbildung 108: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.7. Germanium(diethylenyl-*N'*-benzylamin)-*N,N'*-bis(pentafluorphenyl)diamid (TL13-ELM42)^[443]



Kristalldaten:

Name der Messung	elm42
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.3 x 0.18 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ Z = 2
Zellkonstanten	a = 7.6929(9) Å α = 84.663(14)°. b = 8.6006(10) Å β = 80.985(14)°. c = 17.7309(22) Å γ = 75.536(13)°.
Volumen	1120.2(10) Å ³
Bestimmung der Zelle	7730 Reflexe mit θ zwischen 2.3 und 25.9°.
Summenformel	C ₂₃ H ₁₅ F ₁₀ Ge N ₃
Molekulargewicht	595.97
Dichte (berechnet)	1.767 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	1.469 mm ⁻¹
F(000)	592

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	9827
Zahl der unabhängigen Reflexe	4096 [R(int) = 0.0588]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	94.2 %
Beobachtete Reflexe	3062[I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4096
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.8331 und 0.7263
Restelektronendichte max./min.	0.615 und -0.792 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4096 / 0 / 334
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.829
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0809
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0342

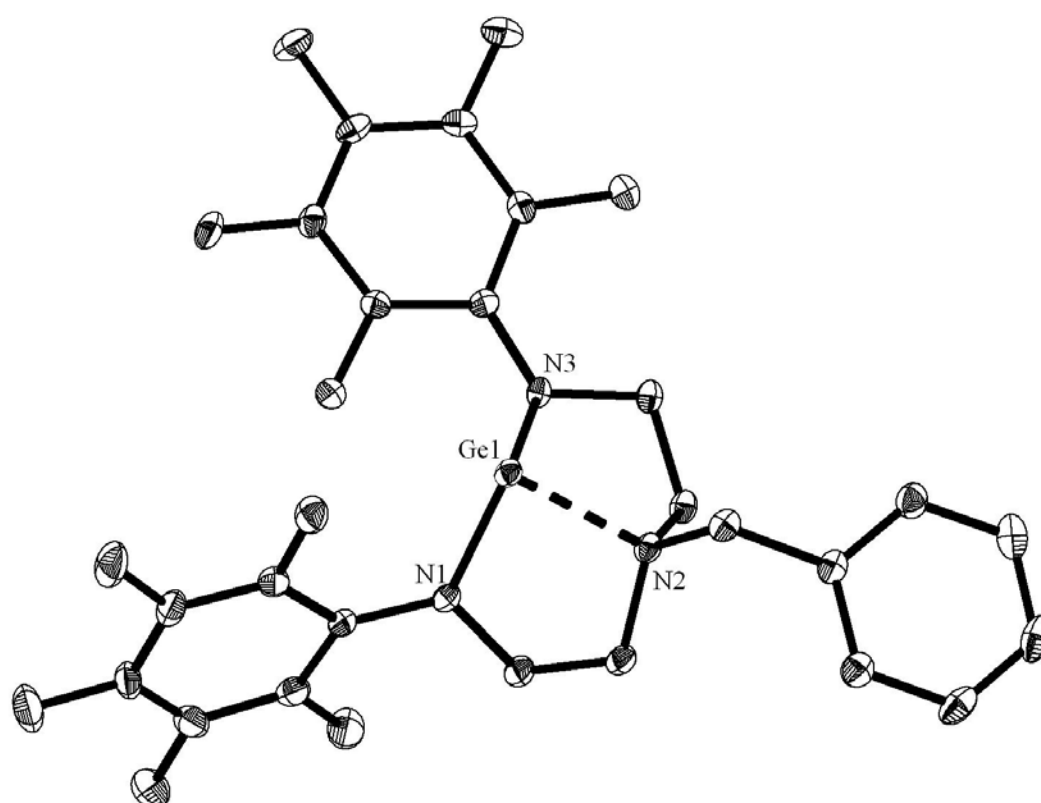
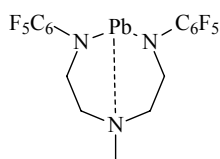


Abbildung 109: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.8. Blei(diethylenyl-*N''*-methylamin)-*N,N'*-bis(pentafluorphenyl)diamid (TL14-ELM40)^[443]



Kristalldaten:

Name der Messung	elm40
Habitus, Farbe	Quader, farblos
Kristallgröße	0.21 x 0.21 x 0.16 mm ³
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 7.4672(9) \text{ \AA}$ $b = 10.8869(14) \text{ \AA}$ $c = 11.7323(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 89.546(15)^\circ$ $\beta = 77.753(14)^\circ$ $\gamma = 79.924(15)^\circ$
Volumen	917.2(8) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 1.9 und 26.0°.
Summenformel	C ₁₇ H ₁₁ F ₁₀ N ₃ Pb
Molekulargewicht	654.48
Dichte (berechnet)	2.370 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	9.305 mm ⁻¹
F(000)	612

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	10995
Zahl der unabhängigen Reflexe	3373 [R(int) = 0.0373]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	94.0 %
Beobachtete Reflexe	3180 [I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3373
Extinktionskoeffizient	X = 0.0000(7)
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.2304 und 0.1388
Restelektronendichte max./min.	2.811 und -2.586 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	3373 / 0 / 281
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	1.100
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0816
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0329

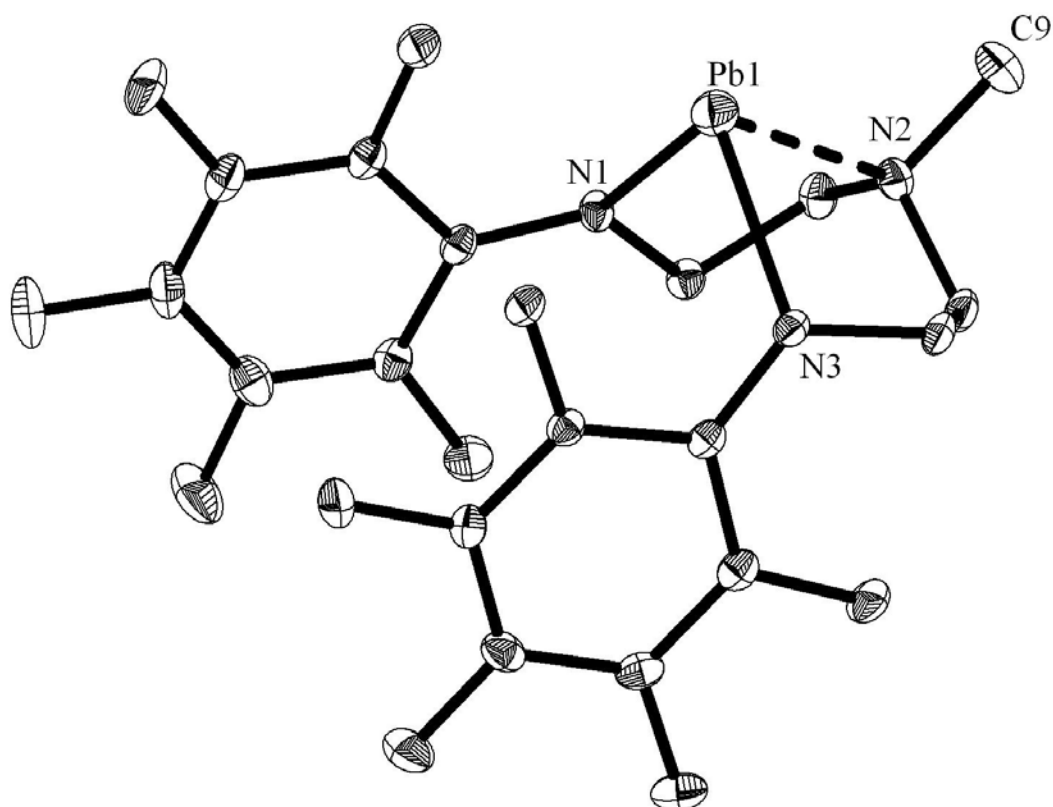
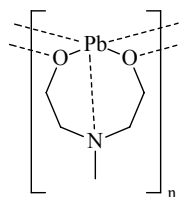


Abbildung 110: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.9. Blei(*N*-methylamin-diethylenoat) (TL15-ELM54)^[443]



Kristalldaten:

Name der Messung	elm54
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.33 x 0.24 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I 2/a
Zellkonstanten	$Z = 8$ $a = 10.8664(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.9379(13) \text{ \AA}$ $\beta = 95.973(11)^\circ$ $c = 12.7861(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1511.4(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	6995 Reflexe mit θ zwischen 2.5 und 26°.
Summenformel	C ₅ H ₁₁ N O ₂ Pb
Molekulargewicht	324.34
Dichte (berechnet)	2.851 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	22.256 mm ⁻¹
F(000)	1168

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	5755
Zahl der unabhängigen Reflexe	1451 [R(int) = 0.1125]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	98.6 %
Beobachtete Reflexe	1281 [I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	1451
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.1229 und 0.0207
Restelektronendichte max./min.	7.650 und -5.143 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	1451 / 0 / 82
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	1.041
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1856
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0784

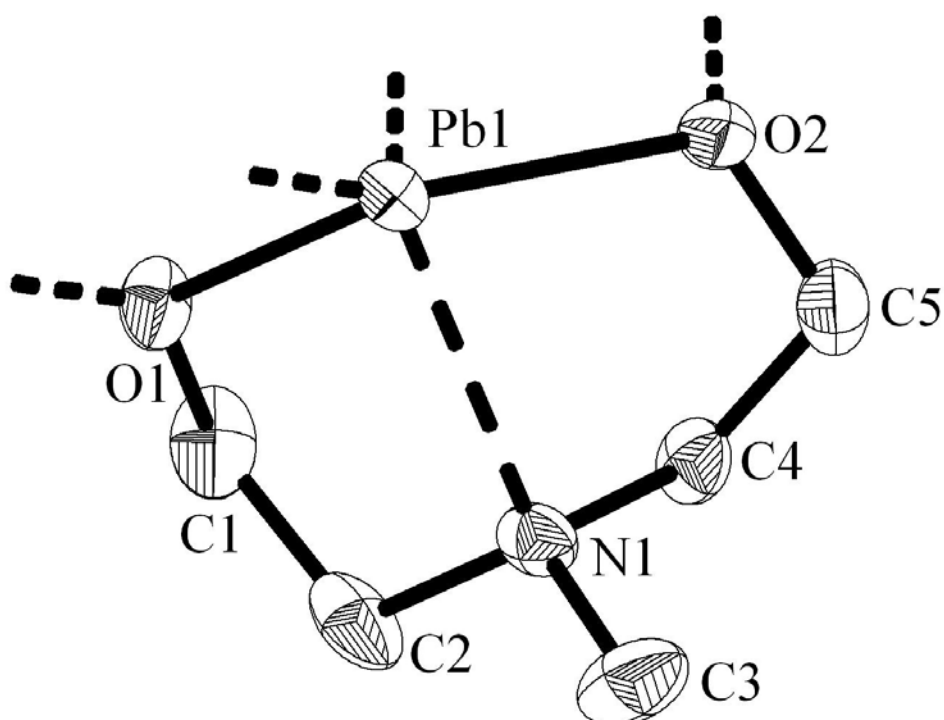


Abbildung 111: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

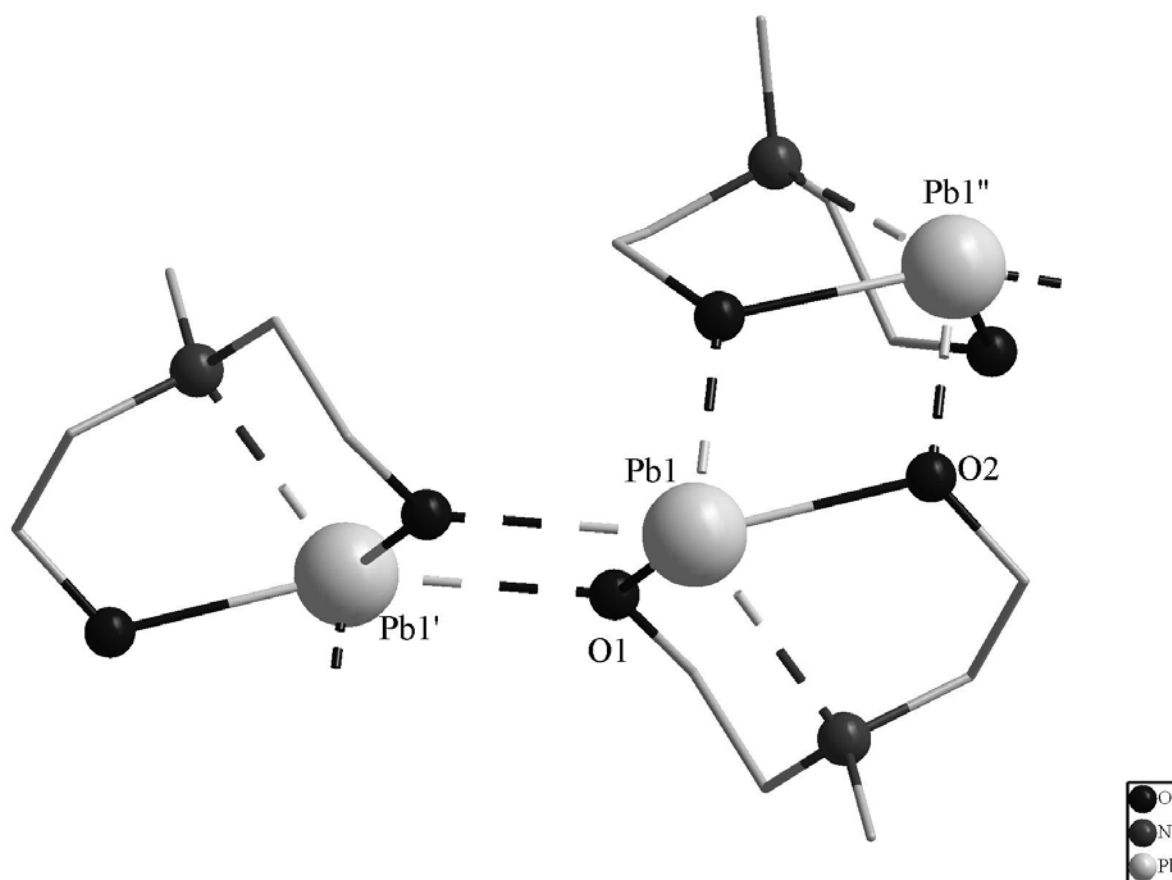
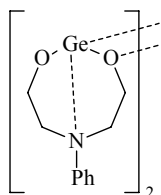


Abbildung 112: Darstellung eines Ausschnitts aus der Struktur der Verbindung mit der vollständigen Koordinationsumgebung eines Bleiatoms.

1.3.10. Germanium(*N*-phenylamin-diethylenoat) (TL16-ELM58)^[443]



Kristalldaten:

Name der Messung	elm58
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.25 x 0.19 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Zellkonstanten	$Z = 18$ $a = 27.3745(23) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 27.3745(23) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 7.2452(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen	4702(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 2.5 und 26.0°.
Summenformel	C ₁₀ H ₁₃ Ge N O ₂
Molekulargewicht	755.41
Dichte (berechnet)	1.601 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	2.905 mm ⁻¹
F(000)	2304

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	12394
Zahl der unabhängigen Reflexe	2035 [R(int) = 0.0434]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	99.9 %
Beobachtete Reflexe	1720[I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2035
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.6791 und 0.4801
Restelektronendichte max./min.	0.429 und -0.185 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	2035 / 0 / 127
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.830
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0548
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0210

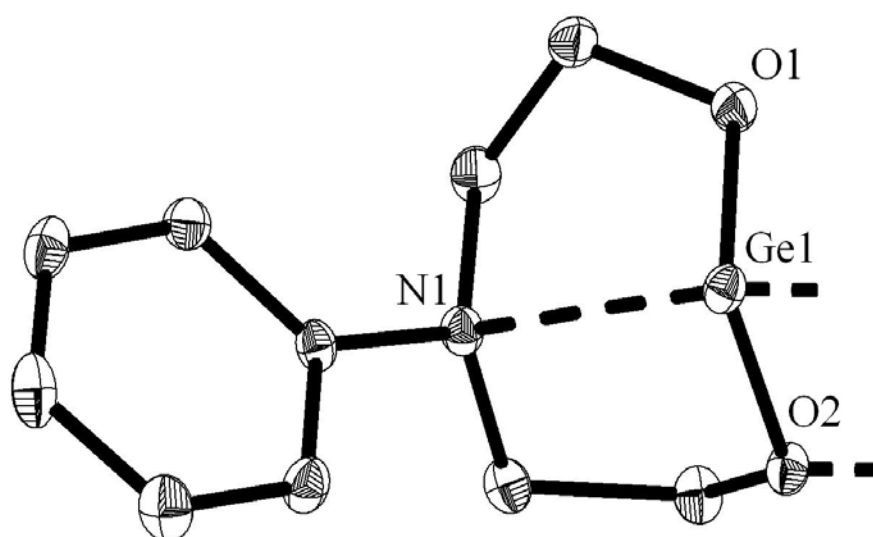


Abbildung 113: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

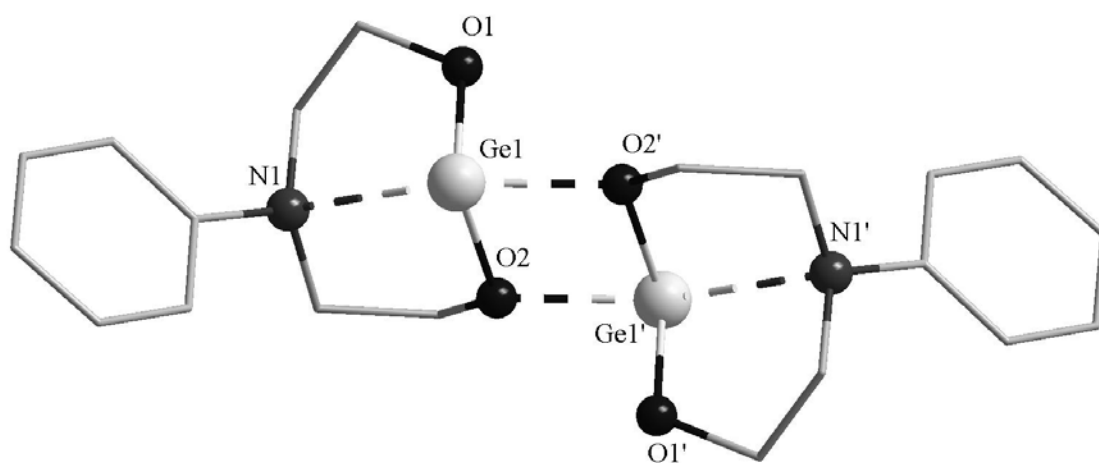
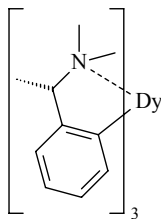


Abbildung 114: Abbildung der dimeren Einheit der Verbindung.

1.3.11. Tris-(*o*-(α -(S)-*N,N*-trimethylaminomethyl)phenyl)-dysprosium (TL21-OTH31)^[444]



Kristalldaten:

Name der Messung	oth31
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.18 x 0.09 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zellkonstanten	Z = 4 a = 9.1297(16) Å α = 90° b = 22.055(6) Å β = 90° c = 27.588(6) Å γ = 90°
Volumen	5555(2) Å ³
Bestimmung der Zelle	1300 Reflexe mit θ zwischen 3.8 und 26.3°.
Summenformel	C ₆₀ H ₈₄ Dy ₂ N ₆
Molekulargewicht	1214.33
Dichte (berechnet)	1.452 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.712 mm ⁻¹
F(000)	2472

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	33898
Zahl der unabhängigen Reflexe	9998 [R(int) = 0.0837]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	92.8 %
Beobachtete Reflexe	6660[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	9998
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.8205 und 0.7068
Flack Parameter	0.011(14)
Restelektronendichte max./min.	0.776 und -0.902 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	9998 / 0 / 613
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.727
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0702
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0372

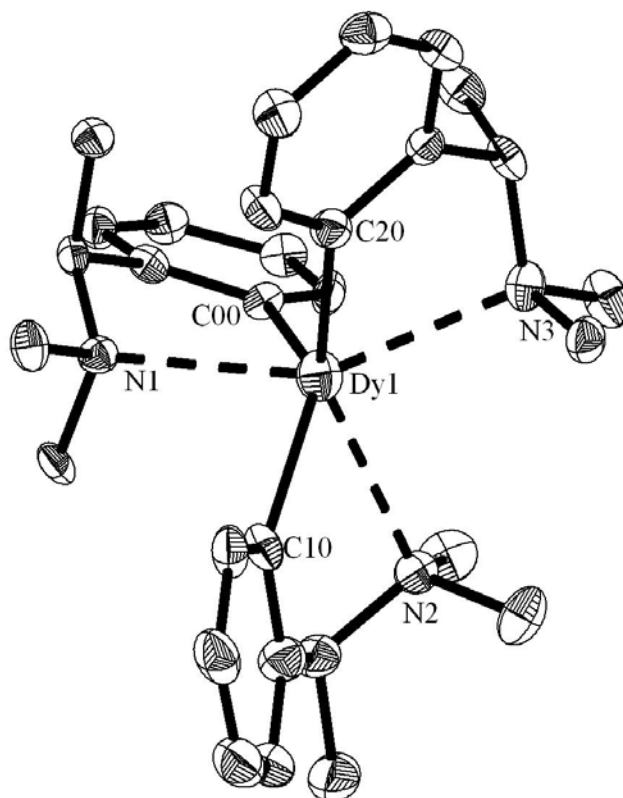


Abbildung 115: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

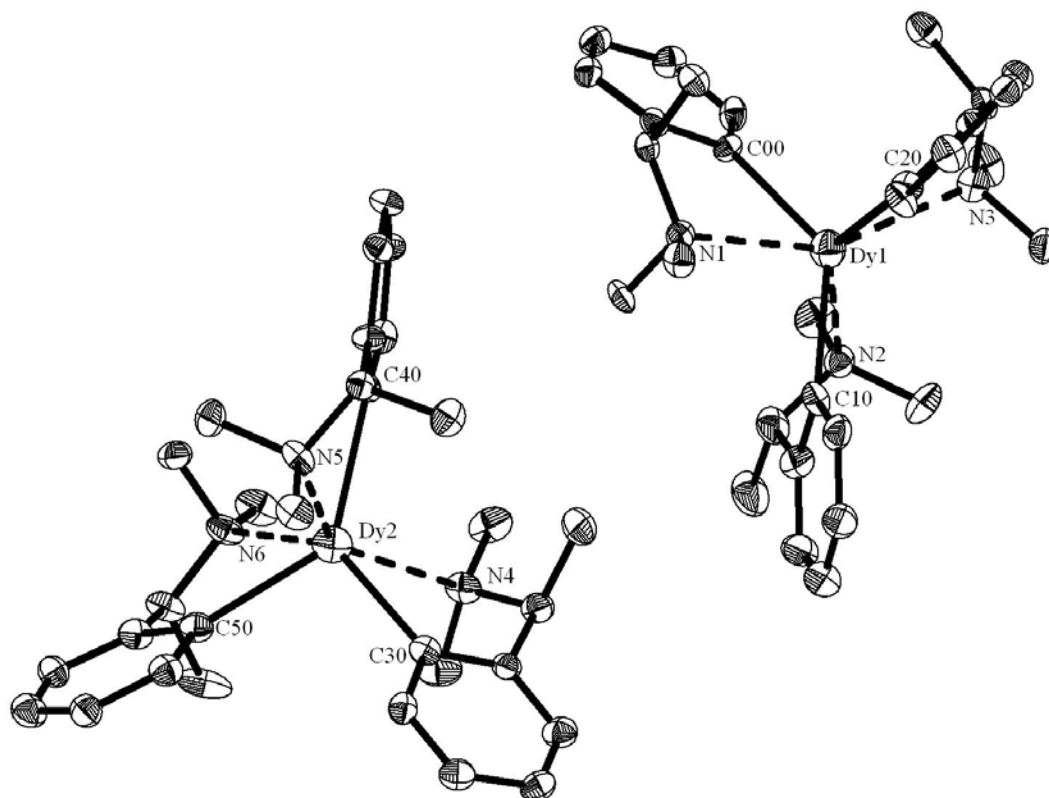
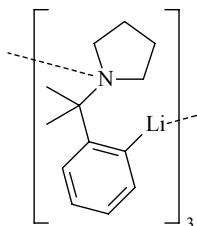


Abbildung 116: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.12. *o*-(α,α -Dimethyl-*N*-pyrrolidinomethyl)phenyl-lithium (TL22-OTH49)^[444]



Kristalldaten:

Name der Messung	oth49
Habitus, Farbe	Quader, hellgelb
Kristallgröße	0.3 x 0.15 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P $\bar{3}$ c
Zellkonstanten	$Z = 6$ $a = 12.6908(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.6908(9) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 12.6876(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen	1769.7(2) Å ³
Bestimmung der Zelle	5910 Reflexe mit θ zwischen 3.0 und 25.4°.
Summenformel	C ₁₃ H ₁₈ Li N
Molekulargewicht	195.22
Dichte (berechnet)	1.099 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.062 mm ⁻¹
F(000)	636

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	10028
Zahl der unabhängigen Reflexe	2263 [R(int) = 0.0458]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	99.8 %
Beobachtete Reflexe	1365 [I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2263
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	1.0031 und 0.979
Flack Parameter	4(3)
Restelektronendichte max./min.	0.097 und -0.097 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	2263 / 1 / 136
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.838
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0677
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0310

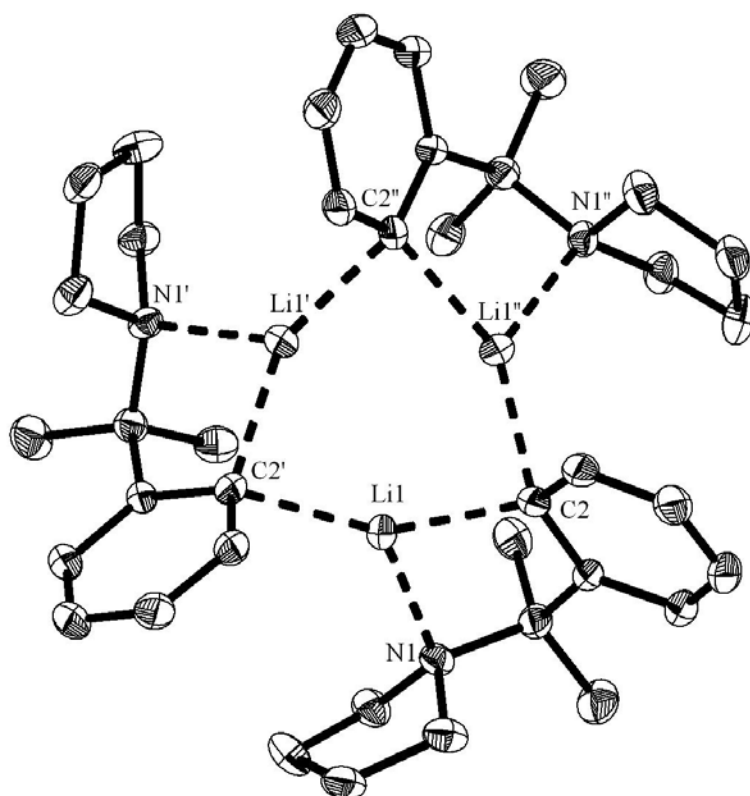
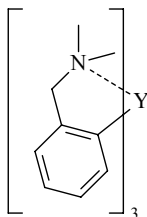


Abbildung 117: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.13. Tris-(*o*-(*N,N*-dimethylaminomethyl)phenyl)-yttrium (TL23-OTH561)^[444]



Kristalldaten:

Name der Messung	oth561
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.3 x 0.12 x 0.09 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
Zellkonstanten	$a = 24.170(3) \text{ \AA}$ $b = 9.3613(7) \text{ \AA}$ $c = 23.880(2) \text{ \AA}$
	$Z = 4$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 113.474(11)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4955.9(8) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 1.9 und 26.0°.
Summenformel	C ₂₇ H ₃₆ N ₃ Y
Molekulargewicht	983.00
Dichte (berechnet)	1.317 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	2.372 mm ⁻¹
F(000)	2064

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	19038
Zahl der unabhängigen Reflexe	4794 [R(int) = 0.0944]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	98.9 %
Beobachtete Reflexe	3147 [I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4794
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.7399 und 0.5989
Restelektronendichte max./min.	1.125 und -0.533 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4794 / 0 / 280
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.914
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1048
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0415

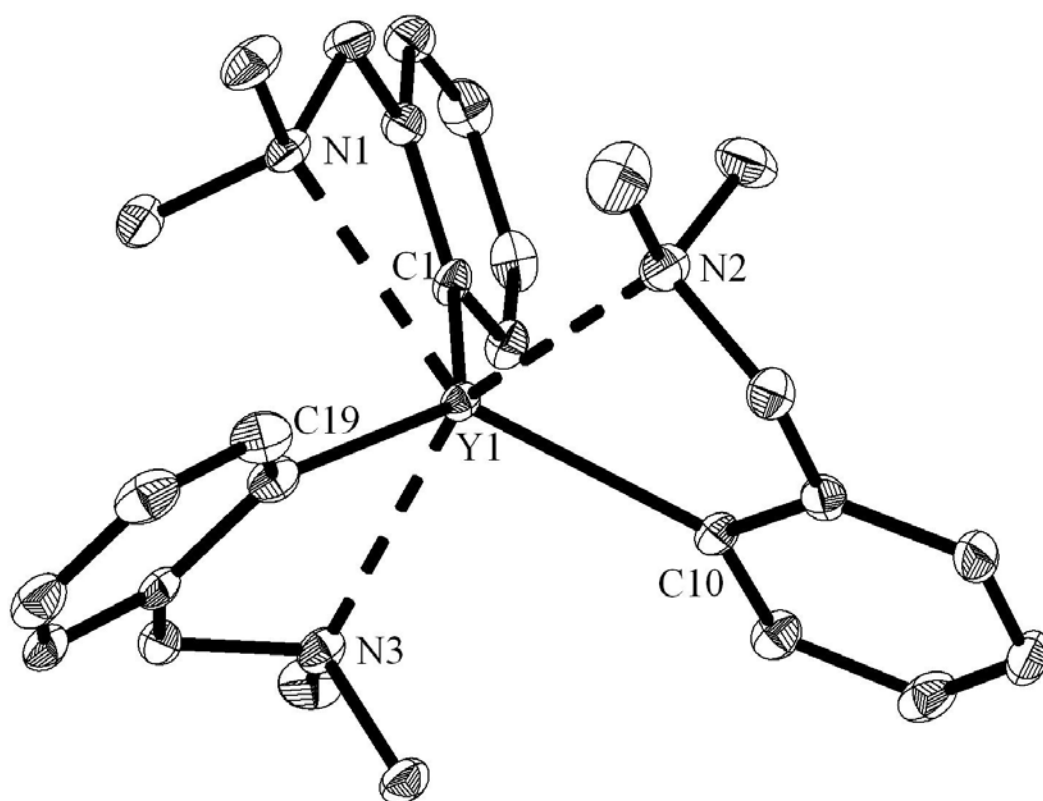
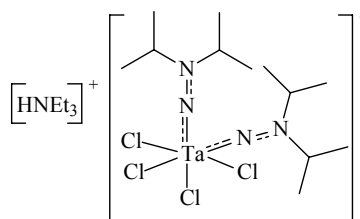


Abbildung 118: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

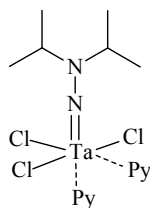
1.3.14. HNEt₃[Ta(NNⁱPr₂)₂Cl₄] · C₆H₅CH₃ (TL31-WS1B2)^[445]

Kristalldaten:

Name der Messung	ws1b2
Habitus, Farbe	unregelmäßig, rot
Kristallgröße	0.33 x 0.24 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Z = 4
Zellkonstanten	a = 13.2187(13) Å α = 90°.
	b = 13.9805(13) Å β = 90°.
	c = 18.5575(13) Å γ = 90°.
Volumen	3429.5(5) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 1.8 und 26.0°.
Summenformel	C ₂₅ H ₅₂ Cl ₄ N ₅ Ta
Molekulargewicht	745.47
Dichte (berechnet)	1.444 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	3.538 mm ⁻¹
F(000)	1512

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	24274
Zahl der unabhängigen Reflexe	6717 [R(int) = 0.0533]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	100.0 %
Beobachtete Reflexe	5133 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6717
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.3629 und 0.2488
Flack Parameter	-0.016(8)
Restelektronendichte max./min.	0.673 und -0.575 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	6717 / 0 / 316
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.885
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0617
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0303

1.3.15. [Ta(NNⁱPr₂)Cl₃Py₂] (TL32-WS1J)^[445]



Kristalldaten:

Name der Messung	ws1j
Habitus, Farbe	unregelmäßig, grün
Kristallgröße	0.24 x 0.18 x 0.15 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P c 2 ₁ b
Zellkonstanten	Z = 4 a = 7.5630(5) Å α = 90° b = 16.1615(12) Å β = 90° c = 17.4796(16) Å γ = 90°
Volumen	2136.5(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 2.3 und 26°.
Summenformel	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₃ N ₄ Ta
Molekulargewicht	559.69
Dichte (berechnet)	1.740 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	5.525 mm ⁻¹
F(000)	1088

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	13238
Zahl der unabhängigen Reflexe	4171 [R(int) = 0.0377]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.8 %
Beobachtete Reflexe	3482[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4171
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.4176 und 0.2897
Flack Parameter	0.003(11)
Restelektronendichte max./min.	1.358 und -1.346 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR-97 (Giacovazzo, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4171 / 1 / 217
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.924
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0655
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0286

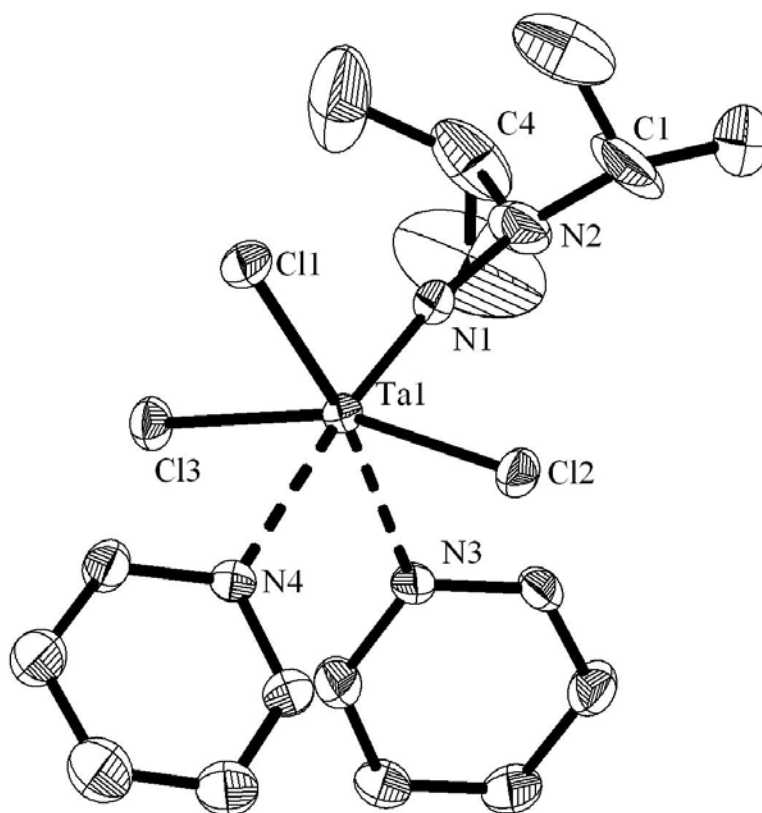
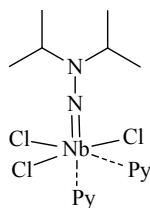


Abbildung 120: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.16. [Nb(NNⁱPr₂)Cl₃Py₂] (TL33-WS_0002A)^[445]

Kristalldaten:

Name der Messung	ws_0002a
Habitus, Farbe	unregelmäßig, bräunlich-gelb
Kristallgröße	0.3 x 0.12 x 0.09 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
Zellkonstanten	Z = 4 a = 8.7785(2) Å b = 15.6402(5) Å c = 31.0462(7) Å α = 90° β = 91.071(2)° γ = 90°
Volumen	4261.82(19) Å ³
Bestimmung der Zelle	23027 Reflexe mit θ zwischen 2.4 und 26.3°.
Summenformel	C ₃₂ H ₄₈ Cl ₆ N ₈ Nb ₂
Molekulargewicht	943.30
Dichte (berechnet)	1.470 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.946 mm ⁻¹
F(000)	1920

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	22311
Zahl der unabhängigen Reflexe	8010 [R(int) = 0.0321]
Vollständigkeit bis zu θ = 10.00°	88.7 %
Beobachtete Reflexe	6285[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8010
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.8878 und 0.8033
Restelektronendichte max./min.	0.716 und -0.650 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	8010 / 0 / 433
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.904
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0646
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0280

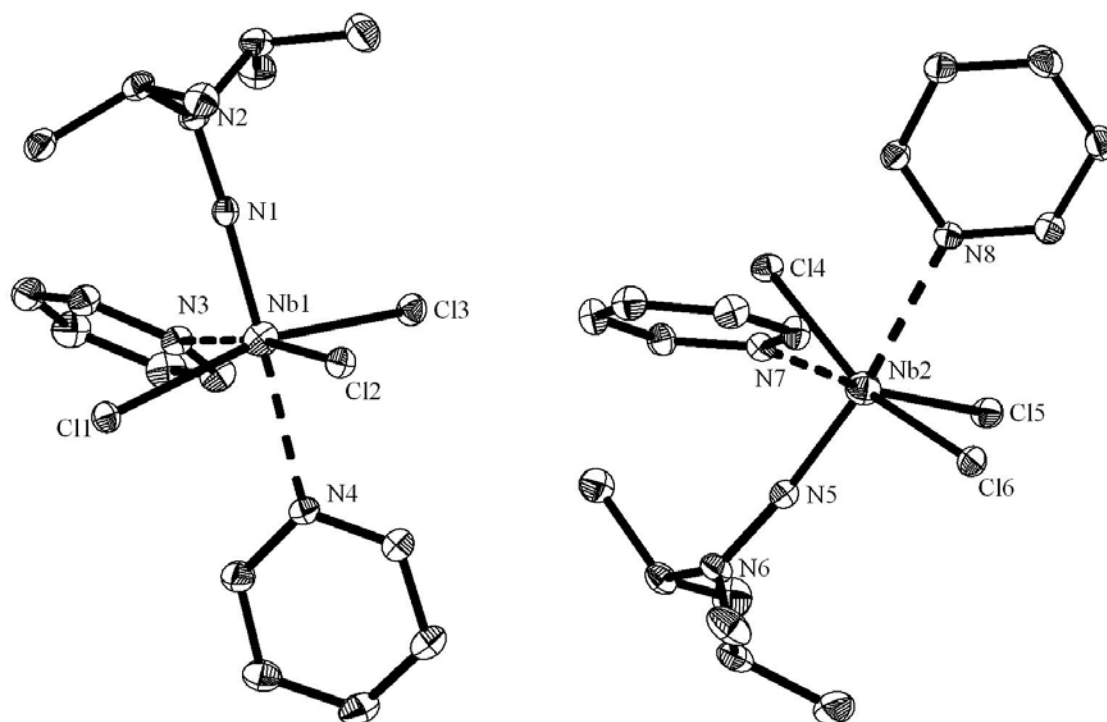
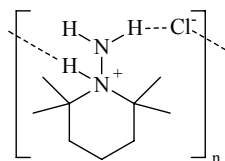


Abbildung 121: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.17. $[\text{H}_2\text{N}(\text{H})\text{NC}_9\text{H}_{18}\text{Cl}]_n$ (TL34-WS05)^[445]

Kristalldaten:

Name der Messung	ws05	
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos	
Kristallgröße	0.27 x 0.27 x 0.03 mm ³	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /a	Z = 4
Zellkonstanten	a = 12.1892(16) Å	α = 90°.
	b = 7.1982(6) Å	β = 116.683(15)°.
	c = 13.531(2) Å	γ = 90°.
Volumen	1060.8(2) Å ³	
Bestimmung der Zelle	7129 Reflexe mit θ zwischen 3.3 und 26.0°.	
Summenformel	C ₉ H ₂₁ Cl N ₂	
Molekulargewicht	192.73	
Dichte (berechnet)	1.207 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.314 mm ⁻¹	
F(000)	424	

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	10100
Zahl der unabhängigen Reflexe	2023 [$R(\text{int}) = 0.0418$]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	97.1 %
Beobachtete Reflexe	1506 [$I > 2\sigma(I)$]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2023
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9669 und 0.9317
Restelektronendichte max./min.	0.354 und $-0.271 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F^2
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	2023 / 0 / 121
Gütefaktor (GooF) gegen F^2	0.978
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1044$
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0380$

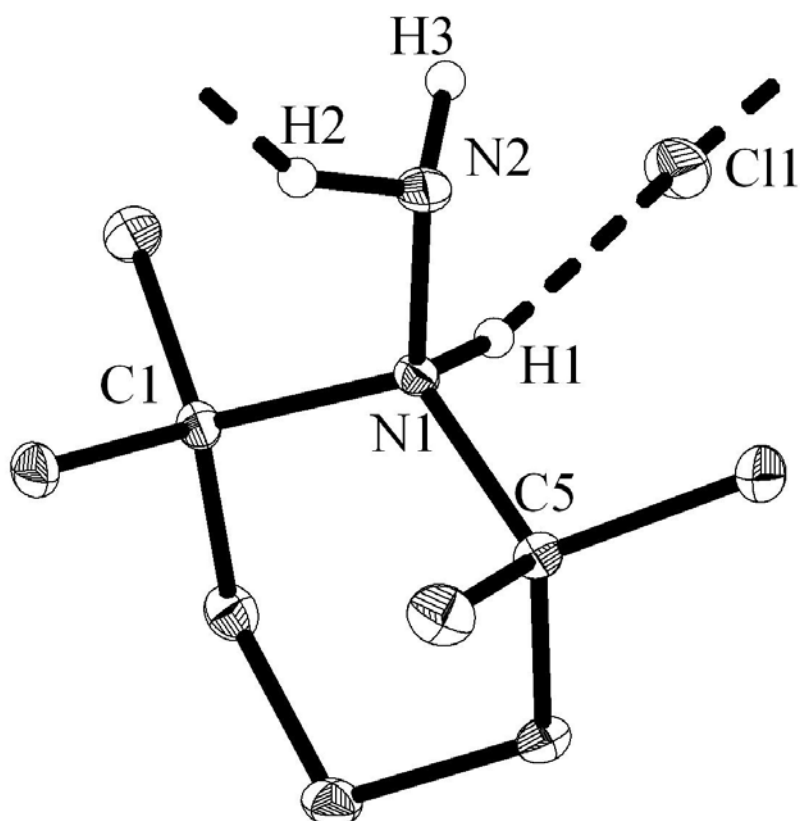


Abbildung 122: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

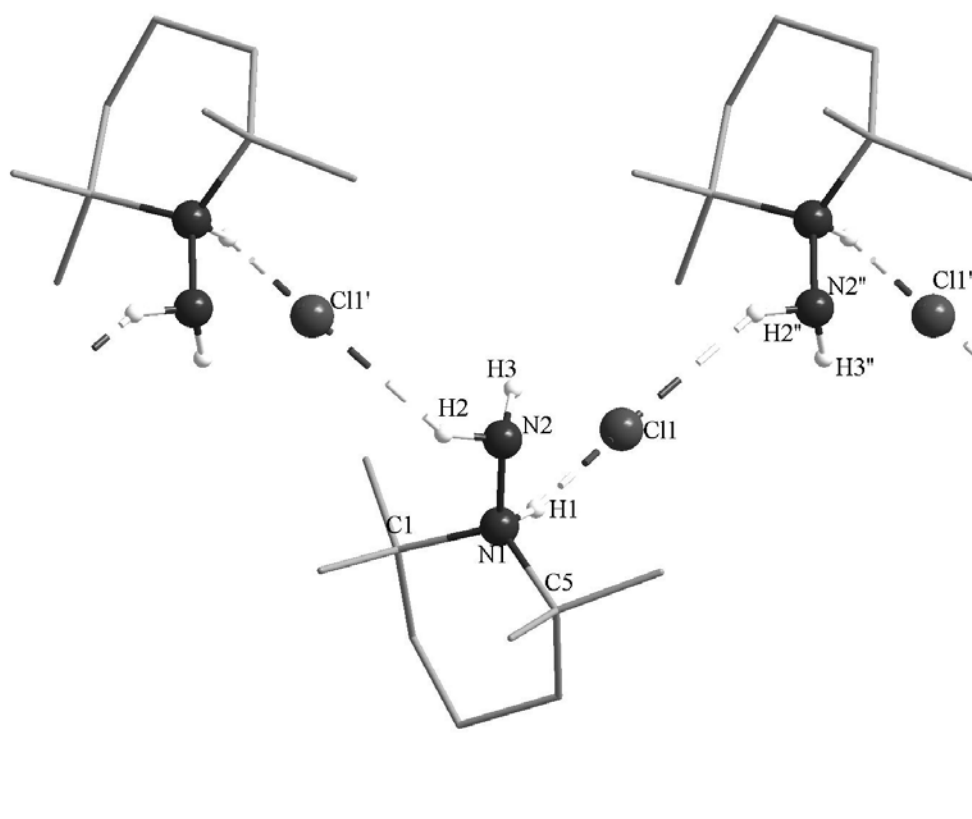
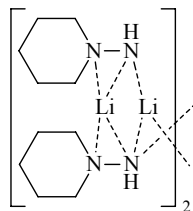


Abbildung 123: Darstellung eines Ausschnitts aus der Struktur der Verbindung mit der vollständigen Koordinationsumgebung eines Hydraziniumions.

1.3.18. [LiN(H)NC₉H₁₈]₄ (TL35-WS06)^[445]


Kristalldaten:

Name der Messung	ws06
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.3 x 0.24 x 0.15 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Zellkonstanten	Z = 4 a = 10.5010(10) Å α = 90°. b = 15.4540(10) Å β = 103.221(12)°. c = 12.9490(14) Å γ = 90°.
Volumen	2045.7(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 2 und 26.0°.
Summenformel	C ₁₈ H ₃₈ Li ₂ N ₄
Molekulargewicht	324.40
Dichte (berechnet)	1.053 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.061 mm ⁻¹
F(000)	720

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	15896
Zahl der unabhängigen Reflexe	4014 [R(int) = 0.0361]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.8 %
Beobachtete Reflexe	2817 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4014
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9968 und 0.9739
Restelektronendichte max./min.	0.318 und -0.222 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	N-H-Protonen: in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert C-H-Protonen: nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4014 / 0 / 225
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	1.028
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1467
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0491

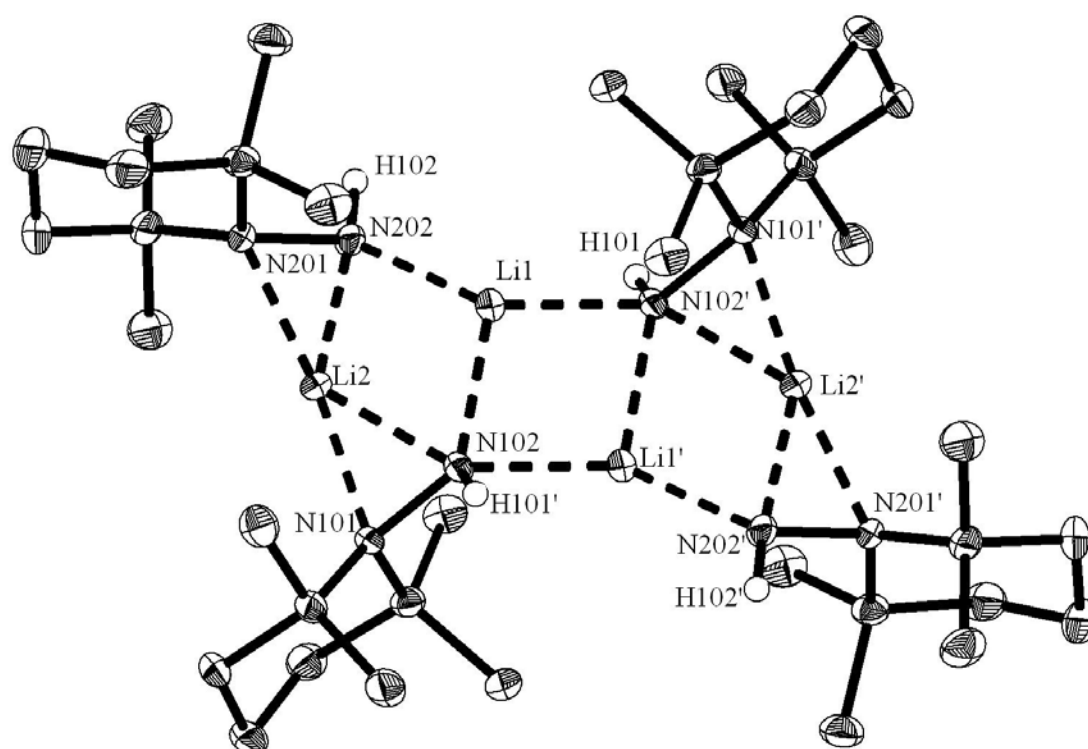
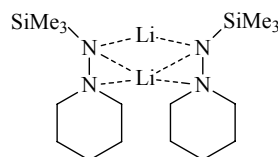


Abbildung 124: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.19. $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)\text{NC}_9\text{H}_{18}]_2$ (TL36-WS19)^[445]

Kristalldaten:

Name der Messung	ws19
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.471 x 0.222 x 0.184 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
Zellkonstanten	$Z = 8$ $a = 17.077(8) \text{ \AA}$ $b = 15.629(5) \text{ \AA}$ $c = 11.488(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 105.59(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2953.3(19) Å ³
Bestimmung der Zelle	14863 Reflexe mit θ zwischen 1.8 und 27.2°.
Summenformel	C ₁₂ H ₂₇ Li N ₂ Si
Molekulargewicht	234.39
Dichte (berechnet)	1.054 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.137 mm ⁻¹
F(000)	1040

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	14506
Zahl der unabhängigen Reflexe	3138 [R(int) = 0.0334]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	99.8 %
Beobachtete Reflexe	2657 [$I > 2\sigma(I)$]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3138
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	1.0231 und 0.8998
Restelektronendichte max./min.	0.222 und -0.276 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	3138 / 0 / 146
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	1.144
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1437$
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0449$

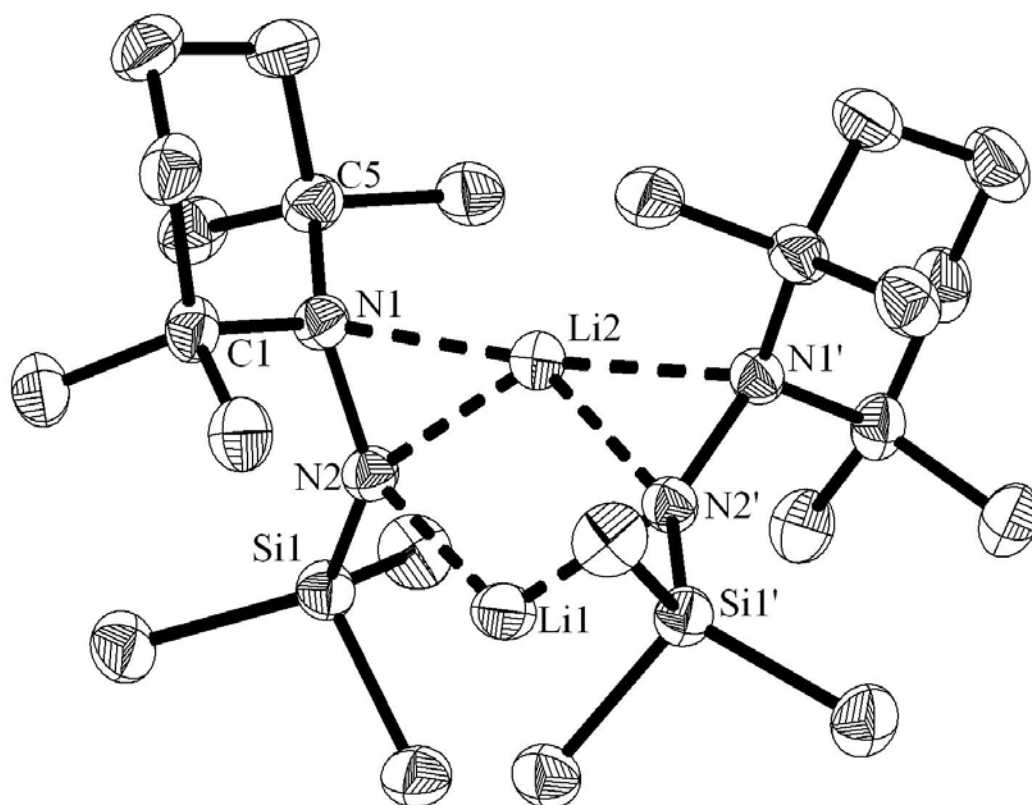
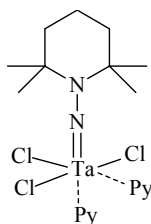


Abbildung 125: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

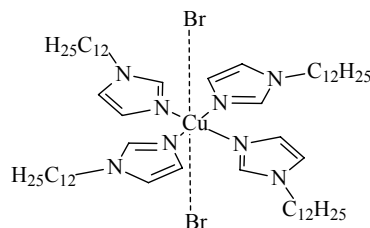
1.3.20. [Ta(NNC₉H₁₈)Cl₃py₂] · C₆H₅CH₃ (TL37-WS0004)^[445]

Kristalldaten:

Name der Messung	ws0004
Habitus, Farbe	Plättchen, hellgrün
Kristallgröße	0.18 x 0.15 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 8.5875(10) \text{ \AA}$ $b = 10.6723(11) \text{ \AA}$ $c = 15.9870(17) \text{ \AA}$ $\alpha = 87.729(12)^\circ$ $\beta = 88.677(13)^\circ$ $\gamma = 85.095(13)^\circ$
Volumen	1458.4(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	7998 Reflexe mit θ zwischen 2.3 und 25.8°.
Summenformel	C ₂₆ H ₃₆ Cl ₃ N ₄ Ta
Molekulargewicht	691.89
Dichte (berechnet)	1.576 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	4.064 mm ⁻¹
F(000)	688

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	14368
Zahl der unabhängigen Reflexe	5251 [R(int) = 0.0416]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	94.2 %
Beobachtete Reflexe	4526[I>2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5251
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.6785 und 0.6051
Restelektronendichte max./min.	1.589 und -2.512 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	5251 / 0 / 307
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.962
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0826
R-Wert [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0347

1.3.21. Tetrakis(3-dodecylimidazol)kupferdibromid (TL41-MSB1_39B)^[446]



Kristalldaten:

Name der Messung	msb1_39b
Habitus, Farbe	Plättchen, blau-violett
Kristallgröße	0.39 x 0.24 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Zellkonstanten	Z = 4 a = 28.1961(18) Å b = 13.5441(7) Å c = 8.9620(4) Å α = 90° β = 91.284(5)° γ = 90°
Volumen	3421.6(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	27057 Reflexe mit θ zwischen 1.4 und 25.4°
Summenformel	C ₃₀ H ₅₆ Br Cu _{0.5} N ₄
Molekulargewicht	2337.87
Dichte (berechnet)	1.135 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	1.525 mm ⁻¹
F(000)	1254

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	30153
Zahl der unabhängigen Reflexe	6635 [R(int) = 0.1025]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.4 %
Beobachtete Reflexe	3299 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6635
Absorptionskorrektur	Integration
Max./ min. Transmission	0.9519 und 0.7752
Restelektronendichte max./min.	0.685 und -0.289 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	6635 / 0 / 324
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.926
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1298
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0537

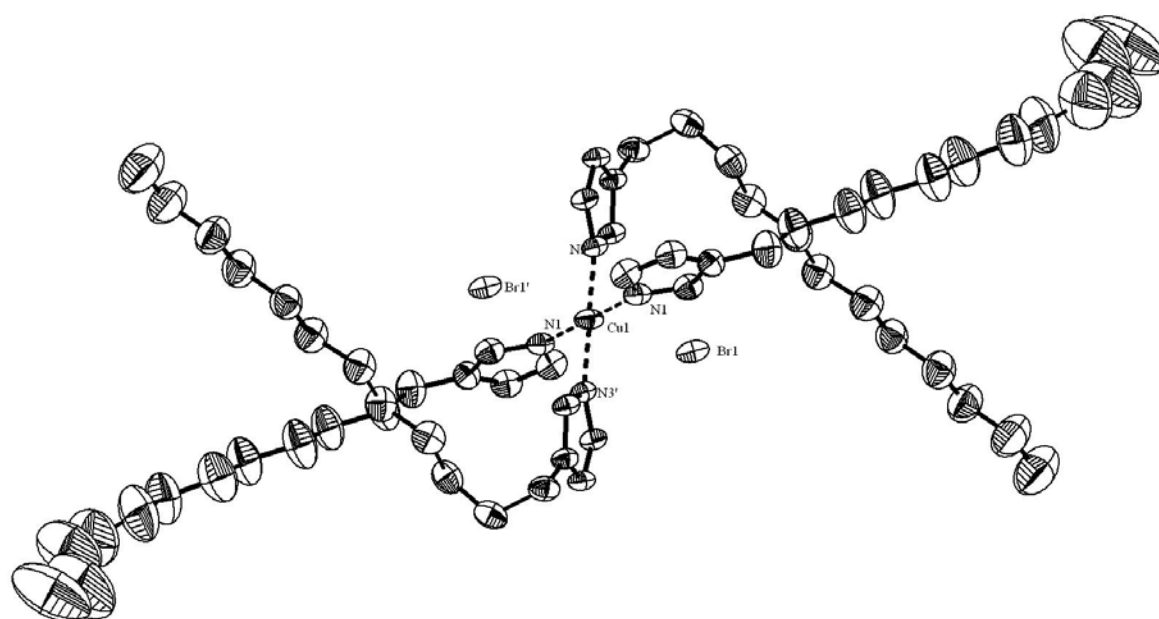
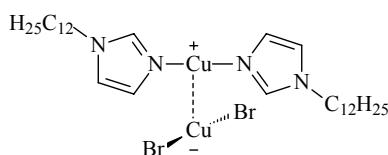


Abbildung 127: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.22. Bis(3-dodecyliomidazol)cuproniumbiscbromocuprat (TL42-MSB1_15)^[446]



Kristalldaten:

Name der Messung	msb1_15
Habitus, Farbe	quadratisches Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.27 x 0.15 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 9.000(2) \text{ \AA}$ $b = 9.449(2) \text{ \AA}$ $c = 20.772(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 85.58(2)^\circ$ $\beta = 87.37(2)^\circ$ $\gamma = 78.94(2)^\circ$
Volumen	1727.8 Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 2 und 25.9°.
Summenformel	C ₃₀ H ₅₆ Br ₂ Cu ₂ N ₄
Molekulargewicht	759.69
Dichte (berechnet)	1.460 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	3.567 mm ⁻¹
F(000)	784

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	18664
Zahl der unabhängigen Reflexe	18664 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	94.8 %
Beobachtete Reflexe	11122 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	18664
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.7717 und 0.5232
Restelektronendichte max./min.	1.072 und -1.464 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	18664 / 0 / 344
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.916
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1986
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0773

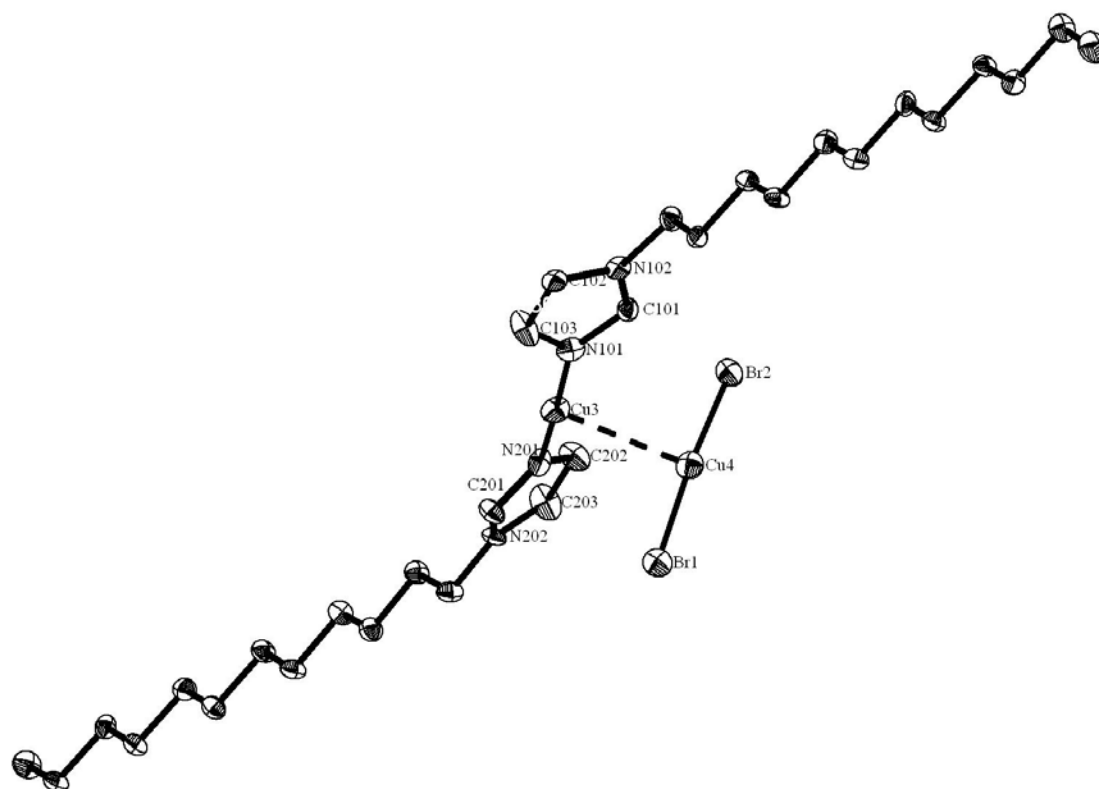
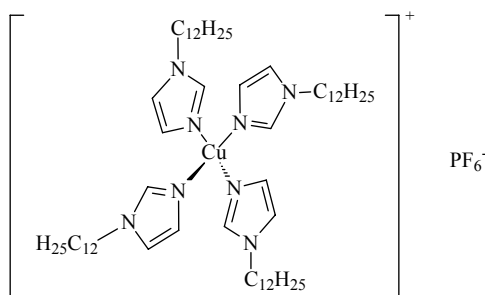


Abbildung 128: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.23. Tetrakis(3-dodecylimidazol)kupferhexafluorophosphat (TL43-MSB1_19)^[446]



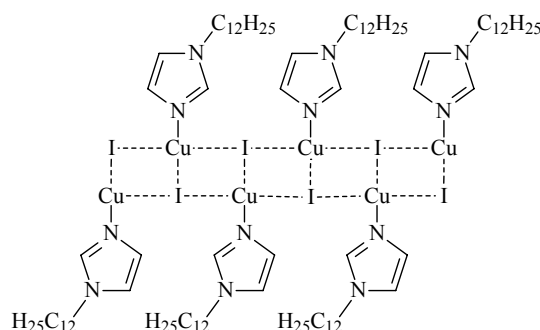
Kristalldaten:

Name der Messung	msb1_19
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.18 x 0.12 x 0.04 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 11.7007(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 91.893(10)^\circ$ $b = 13.6056(16) \text{ \AA}$ $\beta = 94.239(10)^\circ$ $c = 21.043(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 100.766(10)^\circ$
Volumen	3278.2(7) \AA^3
Bestimmung der Zelle	17729 Reflexe mit θ zwischen 1.5 und 23.0°.
Summenformel	C ₆₀ H ₁₁₂ Cu F ₆ N ₈ P
Molekulargewicht	1154.09
Dichte (berechnet)	1.169 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.416 mm ⁻¹
F(000)	1252

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	44190
Zahl der unabhängigen Reflexe	12685 [R(int) = 0.1488]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	99.4 %
Beobachtete Reflexe	3993 [$I > 2\sigma(I)$]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	12685
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	1.0406 und 0.8911
Restelektronendichte max./min.	0.195 und -0.285 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	12685 / 86 / 722
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.822
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1202
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0580

1.3.24. (3-Dodecylimidazol)kupferiodid (TL44-MSB1_23)^[446]



Kristalldaten:

Name der Messung	msb1_23
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.24 x 0.18 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 9.7553(12) \text{ \AA}$ $b = 13.5795(17) \text{ \AA}$ $c = 20.6572(30) \text{ \AA}$ $\alpha = 106.873(16)^\circ$ $\beta = 94.154(16)^\circ$ $\gamma = 95.814(15)^\circ$
Volumen	2590.3(18) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 2.0 und 26°.
Summenformel	C ₄₅ H ₈₄ Cu ₃ I ₃ N ₆
Molekulargewicht	1280.50
Dichte (berechnet)	1.642 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	3.044 mm ⁻¹
F(000)	1284

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	25669
Zahl der unabhängigen Reflexe	9463 [R(int) = 0.0350]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	94.2 %
Beobachtete Reflexe	7029[I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	9463
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.6367 und 0.5264
Restelektronendichte max./min.	1.364 und -1.517 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	9463 / 0 / 514
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.880
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0787
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0309

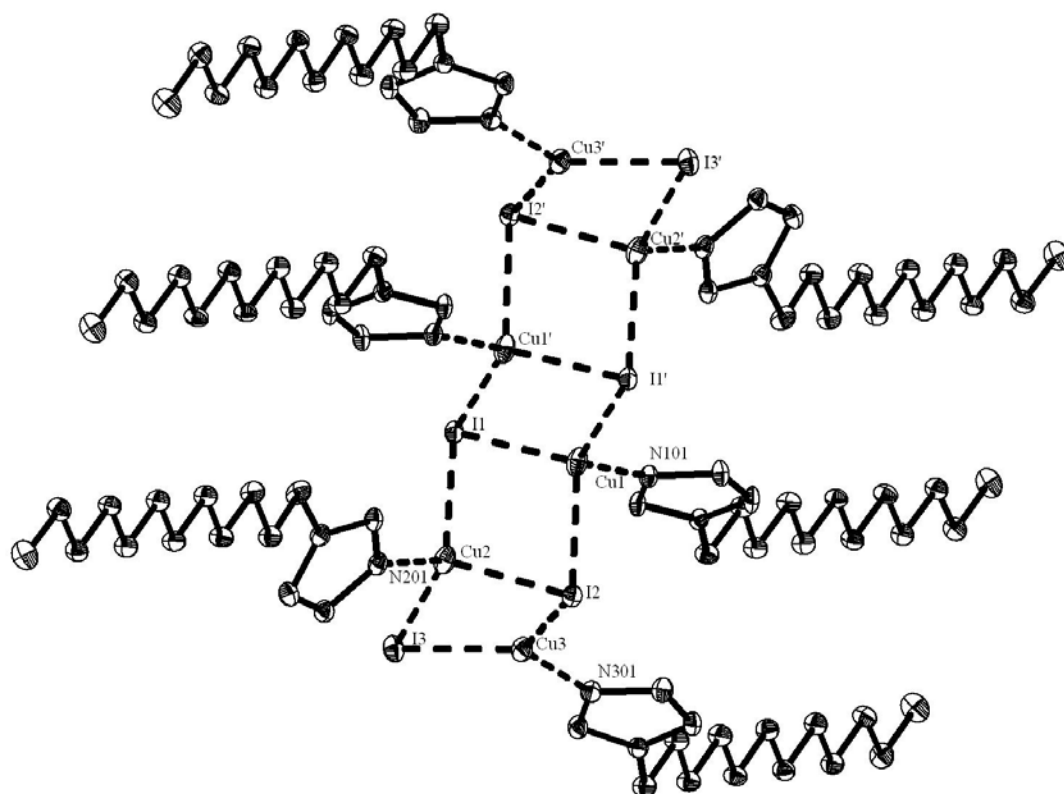
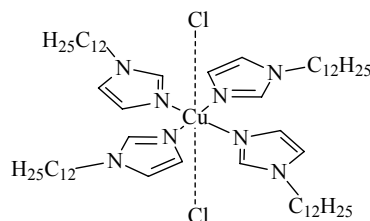


Abbildung 130: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.25. Tetrakis(3-dodecylimidazol)kupferdichlorid · 2 H₃CCN (TL45-MSB1_39B)^[446]

Kristalldaten:

Name der Messung	msb1_38
Habitus, Farbe	Prisma, blau
Kristallgröße	0.52 x 0.26 x 0.22 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 8.6597(7) \text{ \AA}$ $b = 18.2911(17) \text{ \AA}$ $c = 22.357(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 87.809(7)^\circ$ $\beta = 87.830(7)^\circ$ $\gamma = 78.828(7)^\circ$
Volumen	$3469.9(5) \text{ \AA}^3$
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 2.1 und 25.9° .
Summenformel	$\text{C}_{64} \text{H}_{118} \text{Cl}_2 \text{Cu N}_{10}$
Molekulargewicht	1162.12
Dichte (berechnet)	1.112 mg/m^3
Absorptionkoeffizient	0.435 mm^{-1}
F(000)	1270

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	32565
Zahl der unabhängigen Reflexe	11940 [$R(\text{int}) = 0.0470$]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	93.9 %
Beobachtete Reflexe	8772 [$I > 2\sigma(I)$]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	11940
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.8938 und 0.8358
Restelektronendichte max./min.	0.644 und $-1.119 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F^2
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	STOE X-Area SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	11940 / 0 / 721
Gütefaktor (GooF) gegen F^2	1.046
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1264$
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0453$

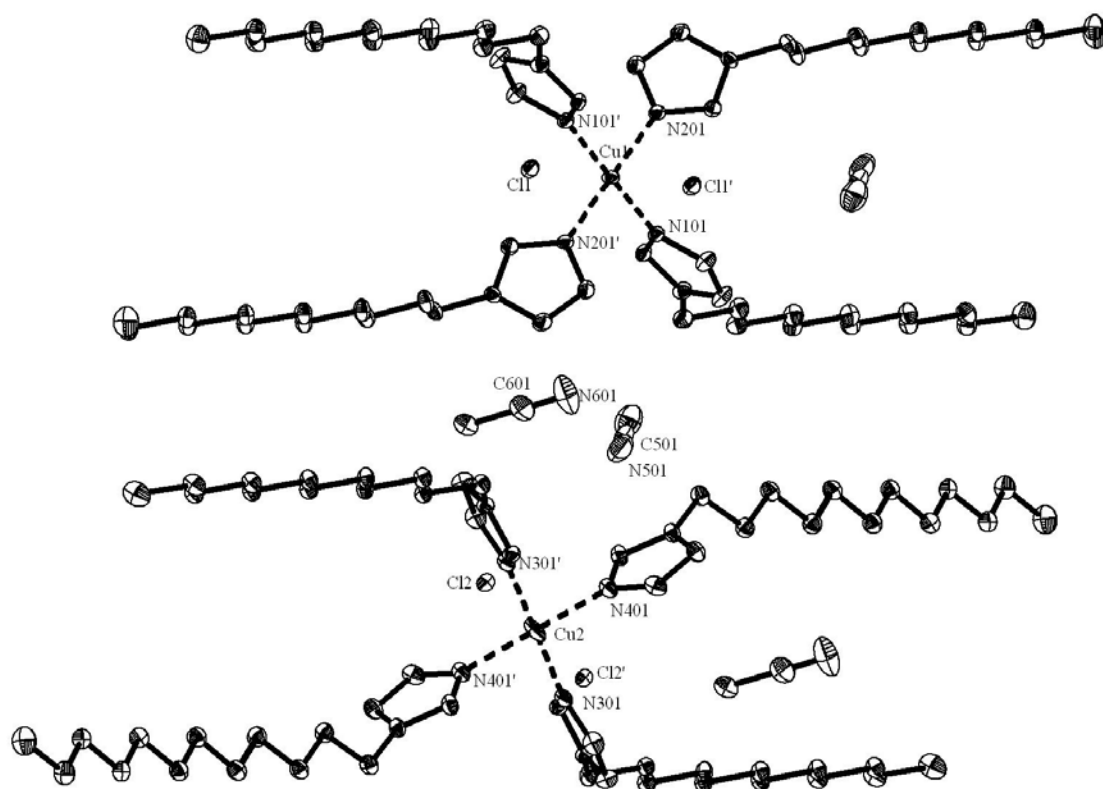
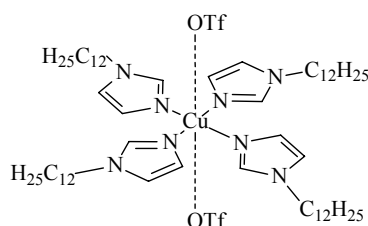


Abbildung 131: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.26. Tetrakis(3-dodecylimidazol)kupferdinitrat (TL46-MSB1_41)^[446]



Kristalldaten:

Name der Messung	msb1_41
Habitus, Farbe	Plättchen, hellviolett
Kristallgröße	0.42 x 0.12 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /a
Zellkonstanten	Z = 4 a = 9.9997(7) Å α = 90° b = 14.2828(7) Å β = 92.789(6)° c = 24.8467(17) Å γ = 90°
Volumen	3544.5(4) Å ³
Bestimmung der Zelle	9675 Reflexe mit θ zwischen 1.6 und 27.0°.
Summenformel	C ₃₁ H ₅₆ Cu _{0.50} F ₃ N ₄ O ₃ S
Molekulargewicht	653.63
Dichte (berechnet)	1.225 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.434 mm ⁻¹
F(000)	1406

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	21775
Zahl der unabhängigen Reflexe	7464 [R(int) = 0.1148]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.2 %
Beobachtete Reflexe	3540[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7464
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9648 und 0.8971
Restelektronendichte max./min.	0.623 und -0.330 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	7464 / 0 / 385
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.789
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0875
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0543

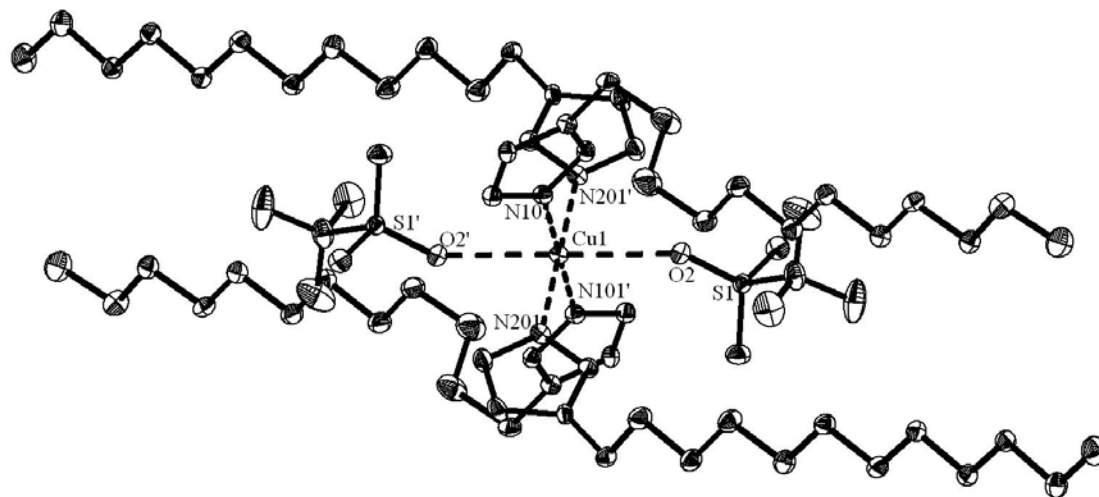
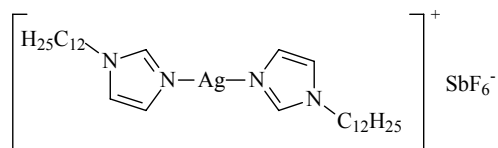


Abbildung 132: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.27. Bis(3-dodecylimidazol)silberhexafluoroantimonat (TL47-MSB1_71)^[446]



Kristalldaten:

Name der Messung	msb1_71
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.25 x 0.09 x 0.01 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Zellkonstanten	Z = 4 a = 22.598(9) Å b = 9.897(3) Å c = 16.009(7) Å α = 90° β = 92.67(3)° γ = 90°
Volumen	3637(2) Å ³
Bestimmung der Zelle	4987 Reflexe mit θ zwischen 2.5 und 29.5°
Summenformel	C ₃₀ H ₅₆ Ag F ₆ N ₄ Sb
Molekulargewicht	3265.63
Dichte (berechnet)	1.491 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.336 mm ⁻¹
F(000)	1664

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	26358
Zahl der unabhängigen Reflexe	6673 [R(int) = 0.1225]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.6 %
Beobachtete Reflexe	2940[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6673
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	1.3156 und 0.7656
Restelektronendichte max./min.	0.571 und -0.847 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) X-Area (STOE), PLATON, Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	6673 / 0 / 379
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.754
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0815
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0479

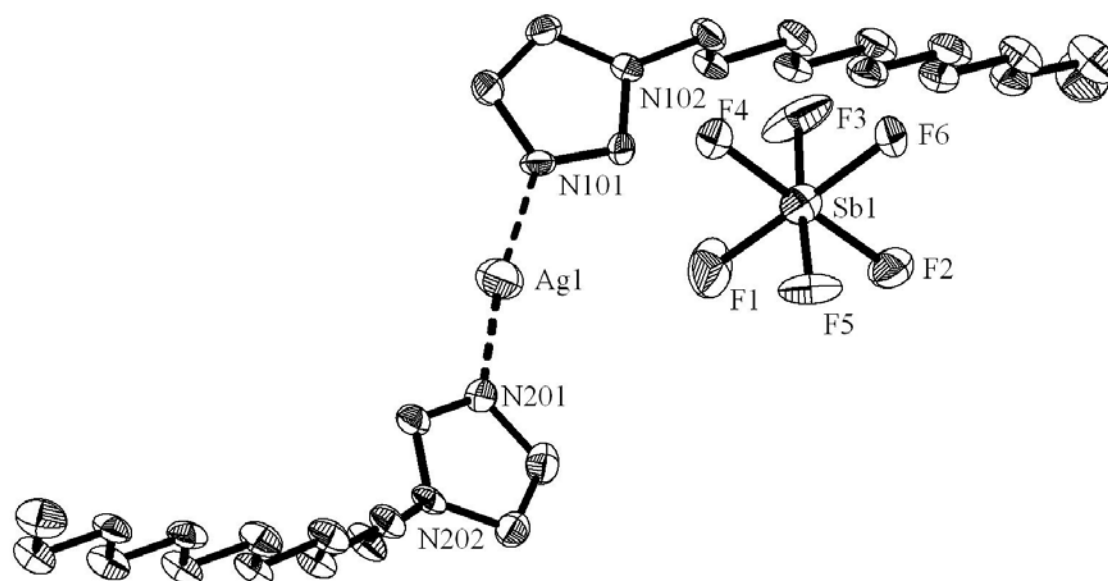
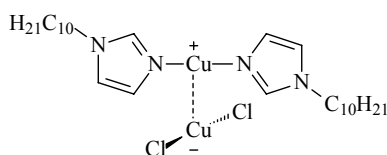


Abbildung 133: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.28. Bis(3-decylimidazol)cuproniumbischlorocuprat (TL48-FPX3)^[446]



Kristalldaten:

Name der Messung	fpX3
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.34 x 0.12 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 9.0266(10) \text{ \AA}$ $b = 9.1249(9) \text{ \AA}$ $c = 19.109(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 80.443(13)^\circ$ $\beta = 84.042(14)^\circ$ $\gamma = 78.464(13)^\circ$
Volumen	1516.7(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 2.2 und 25.8°.
Summenformel	C ₂₆ H ₄₈ Cl ₂ Cu ₂ N ₄
Molekulargewicht	614.66
Dichte (berechnet)	1.346 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	1.599 mm ⁻¹
F(000)	648

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	14391
Zahl der unabhängigen Reflexe	5447 [R(int) = 0.0426]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	94.3 %
Beobachtete Reflexe	3514 [I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5447
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.8117 und 0.7873
Restelektronendichte max./min.	0.467 und -0.458 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR-97 (Giacovazzo, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	5447 / 0 / 307
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.797
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0751
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0346

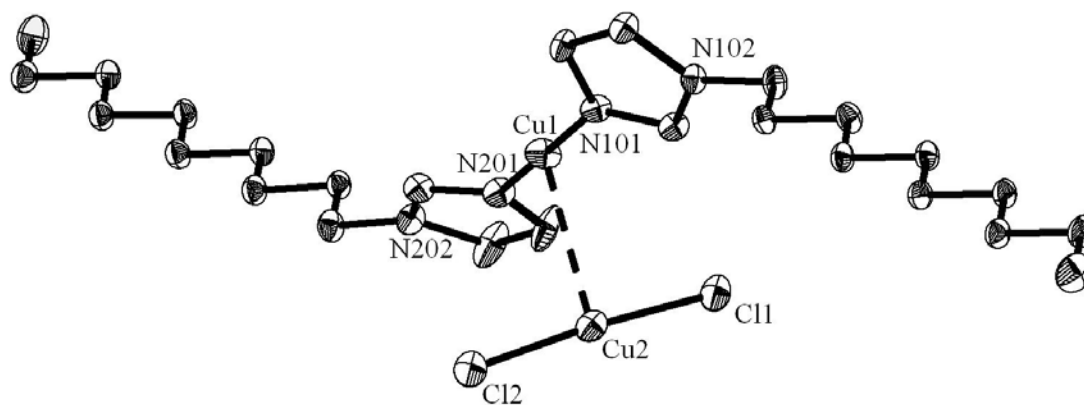
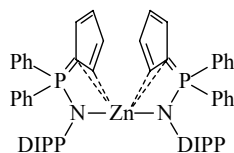


Abbildung 134: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.29. $[(\eta^2:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDIPP})_2\text{Zn}] \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (TL51-MW107A)^[447]
**Kristalldaten:**

Name der Messung	mw107a
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.36 x 0.36 x 0.30 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
Zellkonstanten	Z = 8 a = 21.0005(16) Å b = 15.3274(14) Å c = 18.7272(14) Å α = 90° β = 99.457(9)° γ = 90°
Volumen	5946.0(8) Å ³
Bestimmung der Zelle	13049 Reflexe mit θ zwischen 1.7 und 26°.
Summenformel	C _{35.5} H ₃₈ N P Zn _{0.5}
Molekulargewicht	2169.30
Dichte (berechnet)	1.212 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.510 mm ⁻¹
F(000)	2304

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	22227
Zahl der unabhängigen Reflexe	5812 [R(int) = 0.0605]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.9 %
Beobachtete Reflexe	3776[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5812
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.8620 und 0.8377
Restelektronendichte max./min.	0.529 und -0.244 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	5812 / 0 / 361
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.862
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0826
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0357

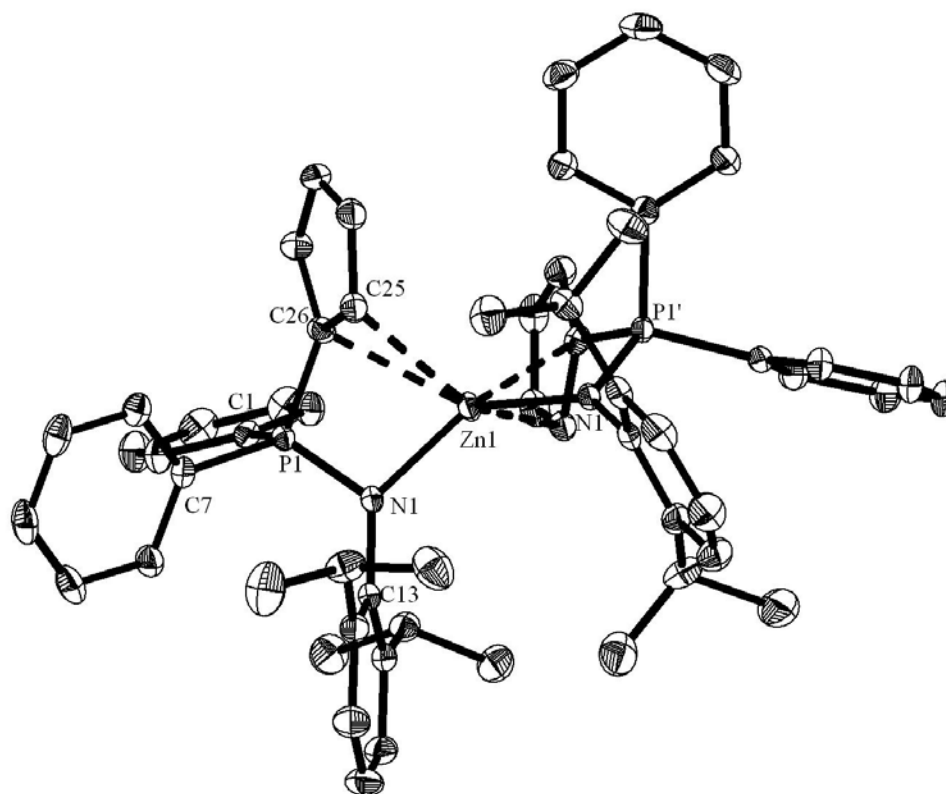
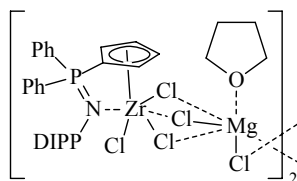


Abbildung 135: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Das Benzol- und das Toluolmolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

1.3.30. $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDIPP})\text{ZrCl}_3\cdot(\text{MgCl}_2\cdot\text{THF})]_2 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3$ ^[447]

Kristalldaten:

Name der Messung	mw109
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.1 mm ³
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4 ₂
Zellkonstanten	Z = 4 a = 29.4860(18) Å α = 90° b = 29.4860(18) Å β = 90° c = 11.4500(7) Å γ = 90°
Volumen	9954.9(11) Å ³
Bestimmung der Zelle	7998 Reflexe mit θ zwischen 1.9 und 25.9°.
Summenformel	C ₈₈ H ₇₈ Cl ₁₀ Mg ₂ N ₂ O ₂ P ₂ Zr ₂
Molekulargewicht	1843.02
Dichte (berechnet)	1.230 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.564 mm ⁻¹
F(000)	3760

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	59493
Zahl der unabhängigen Reflexe	19479 [R(int) = 0.1077]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.9 %
Beobachtete Reflexe	8578[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	19479
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9028 und 0.8862
Flack Parameter	0.33(5)
Restelektronendichte max./min.	0.484 und -0.467 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	19479 / 1 / 778
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.672
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0977
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0456

Die Struktur ist meroedrisch verzwilligt mit einem Verhältnis von 67:33. Die vier Toluolmoleküle konnten nicht befriedigend verfeinert werden und wurden mit dem SQUEEZE-Befehl des PLATON-Programmpakets entfernt.

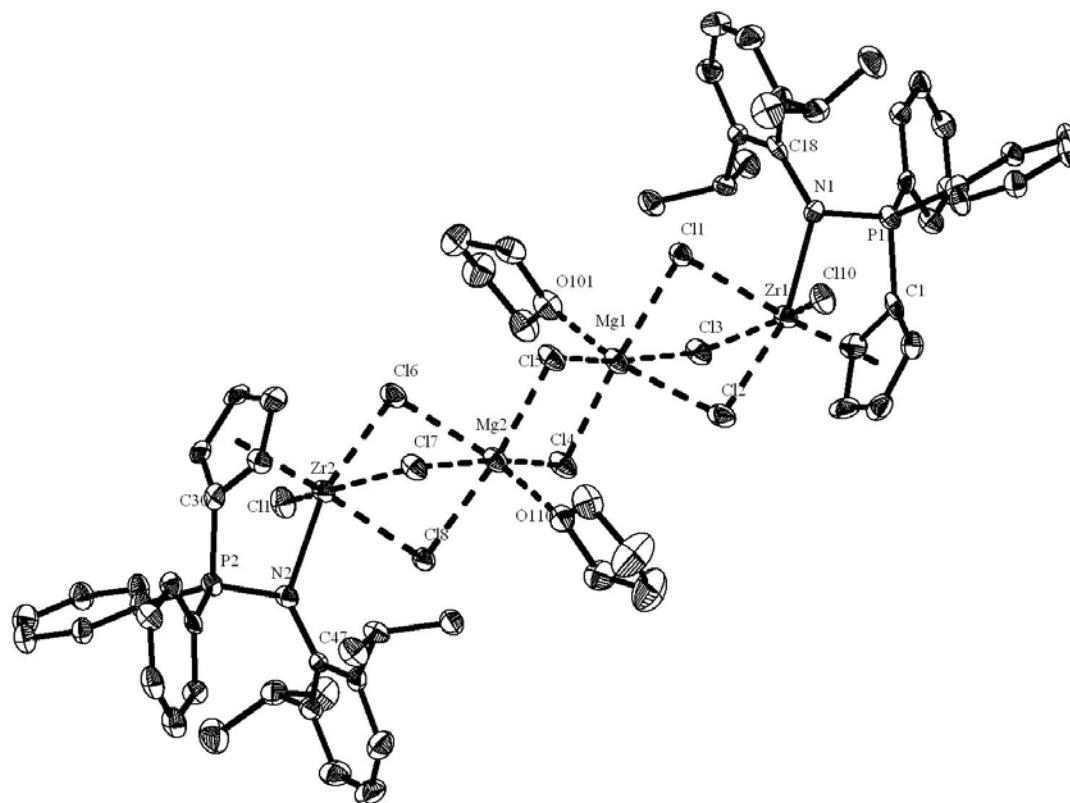
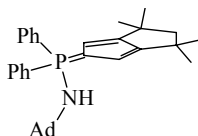


Abbildung 136: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.31. Adamantylamino-*P*-diphenyl-4,4,6,6-tetramethyl-5,6-dihydropentalen-2(4*H*)-yliden-phosphoran · 2 C₆H₆ (TL53-EQ24)^[448]



Kristalldaten:

Name der Messung	eq24
Habitus, Farbe	Prisma, hellgelb
Kristallgröße	0.3 x 0.15 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ Z = 4
Zellkonstanten	a = 10.6538(10) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 10.6835(7) Å $\beta = 97.266(12)^\circ$. c = 33.496(3) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	3781.9(6) Å ³
Bestimmung der Zelle	7998 Reflexe mit θ zwischen 2.0 und 26.0°.
Summenformel	C ₄₆ H ₅₄ N P
Molekulargewicht	651.87
Dichte (berechnet)	1.145 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.105 mm ⁻¹
F(000)	1408

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	29263
Zahl der unabhängigen Reflexe	7415 [R(int) = 0.1086]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	100.0 %
Beobachtete Reflexe	4457[I > 2 σ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7415
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	1.2106 und 0.8853
Restelektronendichte max./min.	0.503 und -0.521 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	N-H-Proton: in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert C-H-Protonen: nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	7415 / 0 / 437
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.941
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1528
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0603

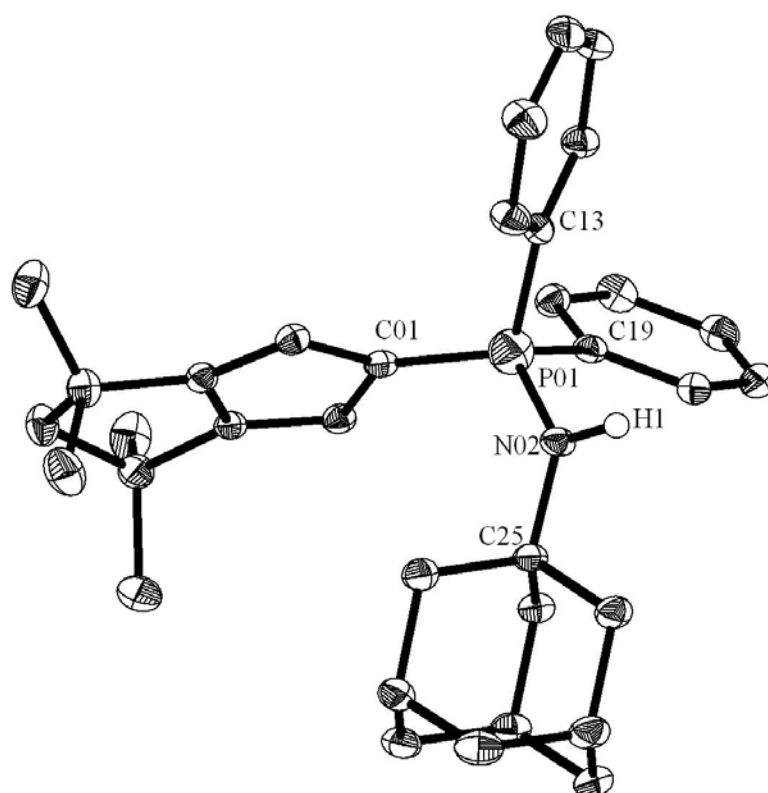
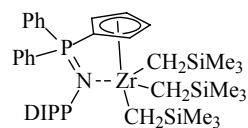


Abbildung 137: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.32. $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDIPP})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ (TL54-EQ26R)^[448]



Kristalldaten:

Name der Messung	eq26r
Habitus, Farbe	Quader, farblos
Kristallgröße	0.33 x 0.24 x 0.21 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I 2/a
Zellkonstanten	$Z = 10$ $a = 18.9452(17) \text{ \AA}$ $b = 22.259(3) \text{ \AA}$ $c = 21.1392(19) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 102.343(11)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	8708.3(15) Å ³
Bestimmung der Zelle	7997 Reflexe mit θ zwischen 1.9 und 26°.
Summenformel	C _{32.80} H _{51.20} N _{0.80} P _{0.80} Si _{2.40} Zr _{0.80}
Molekulargewicht	621.91
Dichte (berechnet)	1.186 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.399 mm ⁻¹
F(000)	3312

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	47882
Zahl der unabhängigen Reflexe	8356 [R(int) = 0.0385]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	98.3 %
Beobachtete Reflexe	6279 [$I > 2\sigma(I)$]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8356
Absorptionskorrektur	Empirical (SHELXA)
Max./ min. Transmission	0.9167 und 0.7062
Restelektronendichte max./min.	0.383 und -0.419 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	8356 / 0 / 424
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.899
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0712$
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0284$

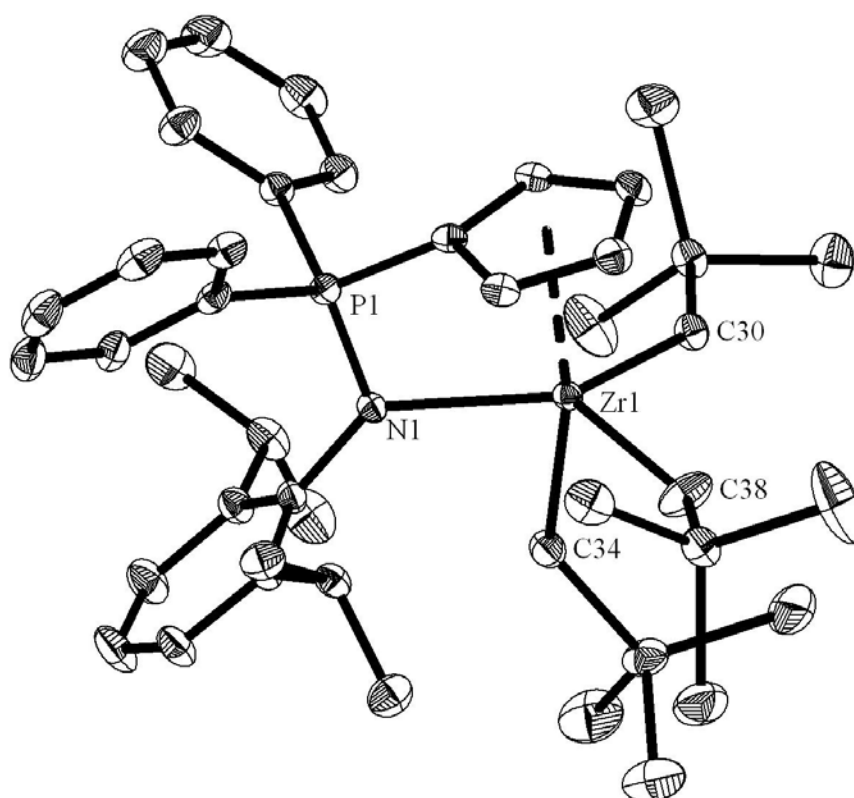
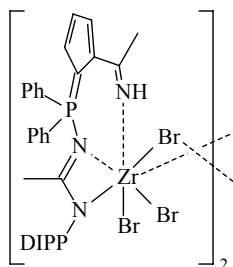


Abbildung 138: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.33. $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}(\text{H}_3\text{CCN})_2\text{Zr}(\mu\text{-Br})(\text{Br})_2]_2$ (TL55-EQ38)^[448]

Kristalldaten:

Name der Messung	eq38
Habitus, Farbe	Prisma, hellgelb
Kristallgröße	0.33 x 0.09 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 4$ $a = 13.5334(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 65.000(6)^\circ$ $b = 14.2818(11) \text{ \AA}$ $\beta = 66.354(6)^\circ$ $c = 15.3716(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 73.826(6)^\circ$
Volumen	2445.2(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	30897 Reflexe mit θ zwischen 1.5 und 26.1°.
Summenformel	$\text{C}_{25.50} \text{H}_{27.50} \text{Br}_{1.50} \text{N}_{1.50} \text{P}_{0.50} \text{Zr}_{0.50}$
Molekulargewicht	535.95
Dichte (berechnet)	1.456 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	2.745 mm ⁻¹
F(000)	1084

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	26477
Zahl der unabhängigen Reflexe	9159 [R(int) = 0.0713]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	97.3 %
Beobachtete Reflexe	6002 [$I > 2\sigma(I)$]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	9159
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.7159 und 0.6329
Restelektronendichte max./min.	0.567 und -0.608 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Patterson/ difmap
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F^2
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	9159 / 0 / 538
Gütefaktor (GooF) gegen F^2	0.962
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0758$
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0509$

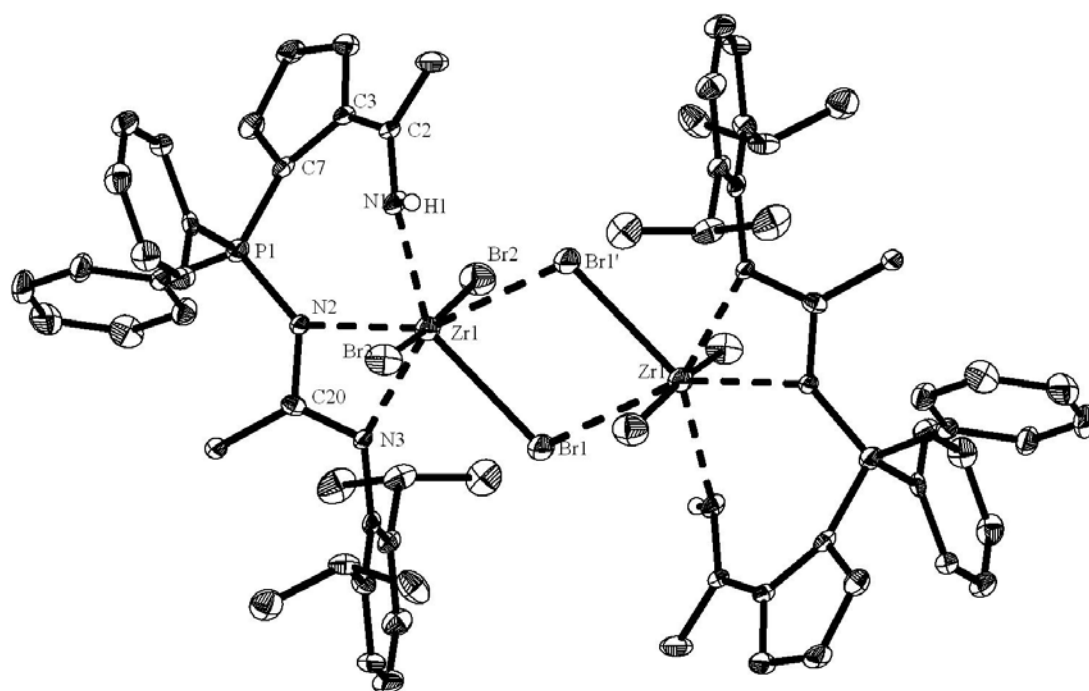
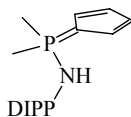


Abbildung 139: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.34. C₅H₄PMe₂NH(DIPP) (TL56-EQ51)^[448]**Kristalldaten:**

Name der Messung	eq51
Habitus, Farbe	Stäbchen, farblos
Kristallgröße	0.56 x 0.16 x 0.16 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 10.3038(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 101.477(14)^\circ$ $b = 17.697(2) \text{ \AA}$ $\beta = 100.780(13)^\circ$ $c = 23.576(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 105.486(13)^\circ$
Volumen	3926.5(8) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 1.8 und 26.0°.
Summenformel	C ₈₃ H ₁₂₀ N ₄ P ₄
Molekulargewicht	1297.71
Dichte (berechnet)	1.098 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.140 mm ⁻¹
F(000)	1412

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	39332
Zahl der unabhängigen Reflexe	14466 [R(int) = 0.0625]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	94.3 %
Beobachtete Reflexe	7011 [$I > 2\sigma(I)$]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	14466
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9678 und 0.9547
Restelektronendichte max./min.	0.359 und -0.258 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	N-H-Proton: in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert C-H-Protonen: nach idealer Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR-97 (Giacovazzo, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	14466 / 0 / 836
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.760
R-Wert (alle Daten)	wR2 = 0.0944
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0424

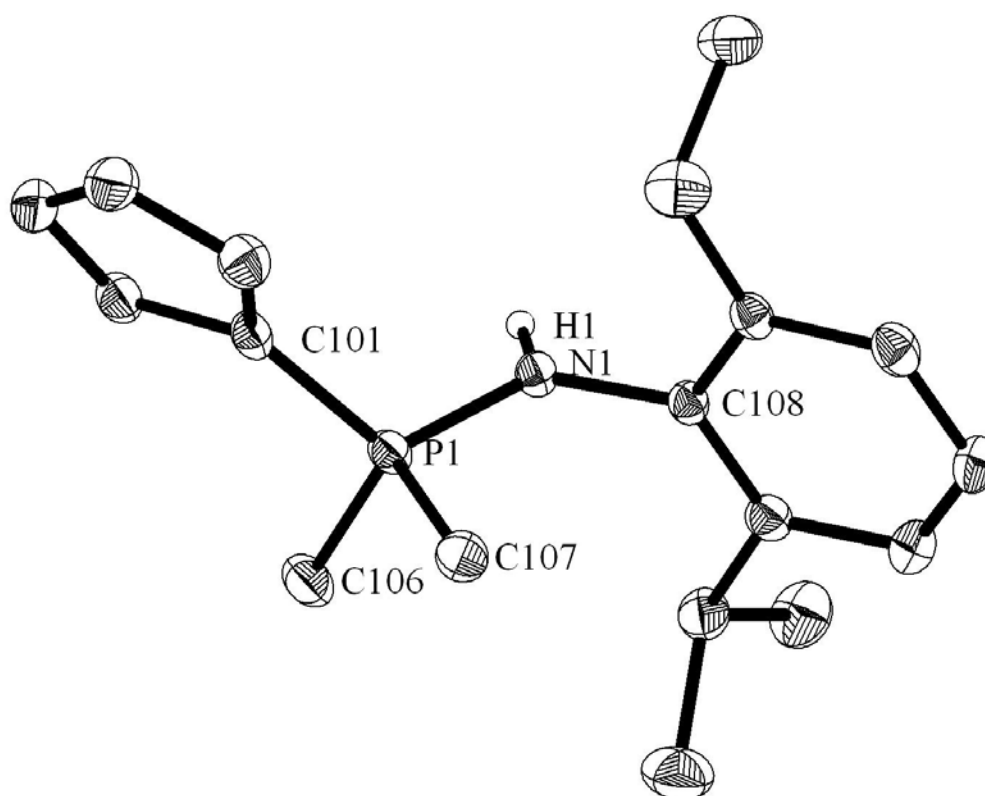


Abbildung 140: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

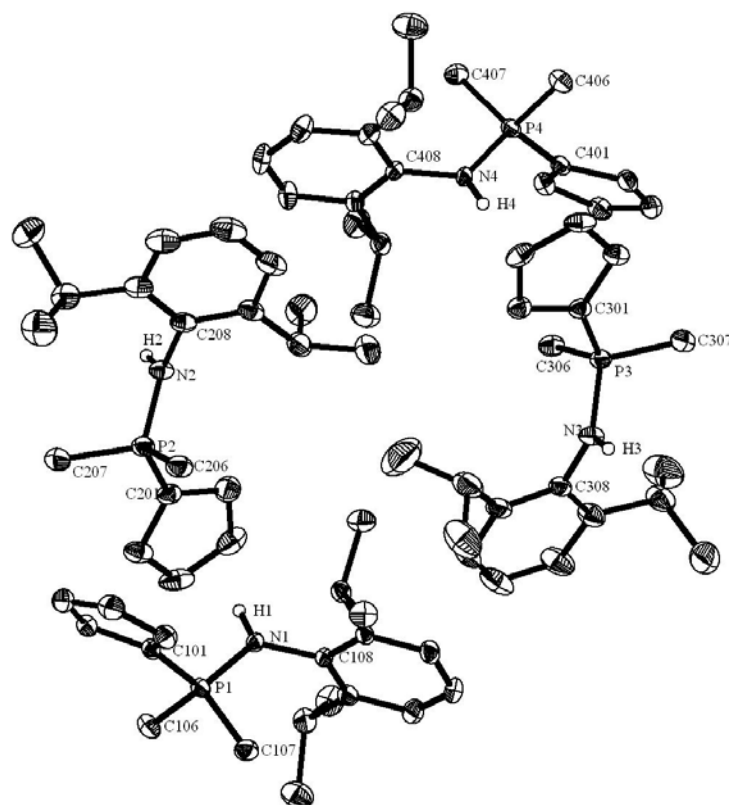
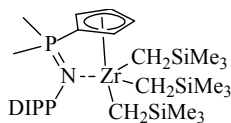


Abbildung 141: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.35. $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{N(DIPP)})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ (TL57-EQ55)^[448]

Kristalldaten:

Name der Messung	eq55
Habitus, Farbe	unregelmäßig, farblos
Kristallgröße	0.36 x 0.3 x 0.21 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Zellkonstanten	Z = 4 a = 10.8463(10) Å b = 19.9277(14) Å c = 17.7542(15) Å α = 90° β = 101.856(10)° γ = 90°
Volumen	3755.6(5) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 2.0 und 26°.
Summenformel	C ₃₁ H ₆₀ N P Si ₃ Zr
Molekulargewicht	653.26
Dichte (berechnet)	1.155 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.450 mm ⁻¹
F(000)	1400

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	21053
Zahl der unabhängigen Reflexe	7324 [R(int) = 0.0326]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.8 %
Beobachtete Reflexe	5088[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7324
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.8837 und 0.8642
Restelektronendichte max./min.	1.040 und -0.506 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	7324 / 0 / 334
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.890
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0885
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0357

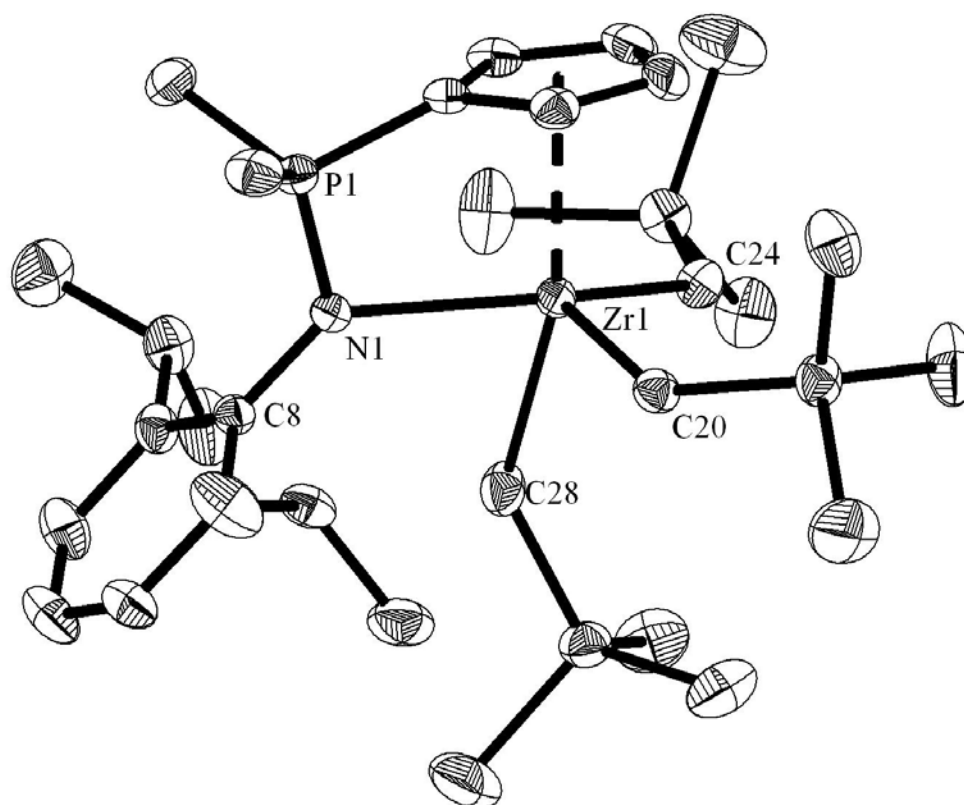
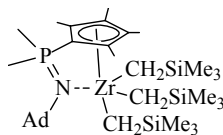


Abbildung 142: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.36. $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Ph}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ (TL58-EQ77)^[448]

Kristalldaten:

Name der Messung	eq77	
Habitus, Farbe	Stäbchen, farblos	
Kristallgröße	0.57 x 0.15 x 0.15 mm ³	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C 2/c	Z = 8
Zellkonstanten	a = 39.944(4) Å	α = 90°.
	b = 10.3379(8) Å	β = 91.878(13)°.
	c = 18.527(2) Å	γ = 90°.
Volumen	7646.2(13) Å ³	
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 2 und 25.5°.	
Summenformel	C ₃₃ H ₆₆ N P Si ₃ Zr	
Molekulargewicht	1366.66	
Dichte (berechnet)	1.187 mg/m ³	
Absorptionkoeffizient	0.445 mm ⁻¹	
F(000)	2944	

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	37191
Zahl der unabhängigen Reflexe	7477 [R(int) = 0.0474]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.5 %
Beobachtete Reflexe	5901 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7477
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9207 und 0.8516
Restelektronendichte max./min.	0.463 und -0.340 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	7477 / 0 / 369
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.930
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0784
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0308

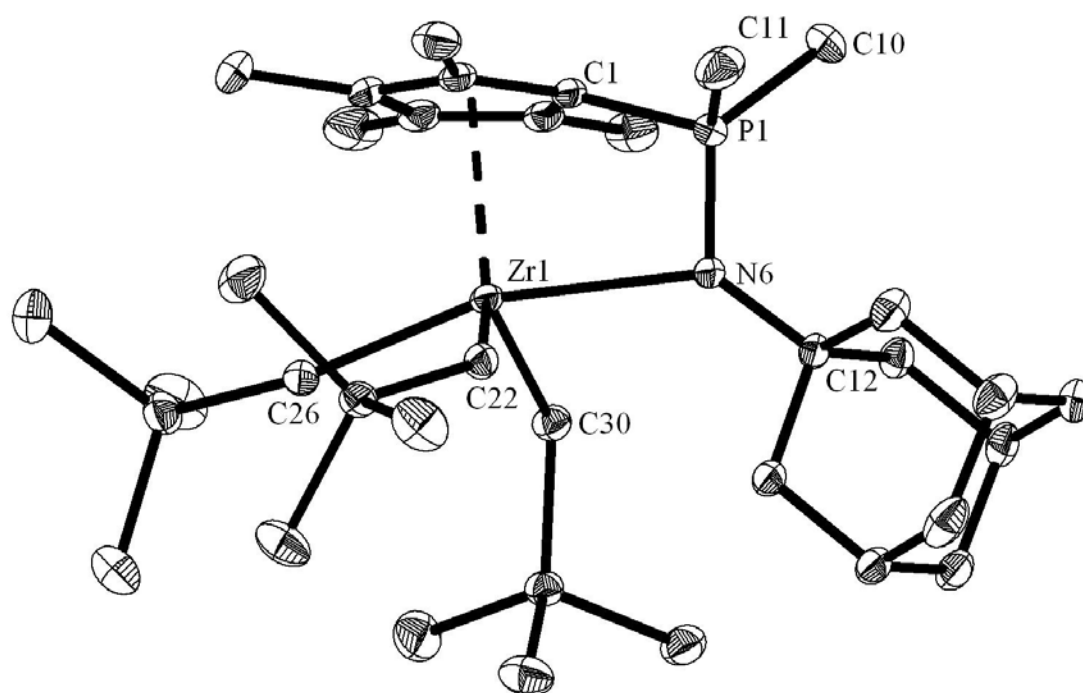
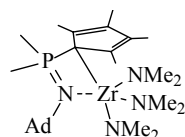


Abbildung 143: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.37. $[(\eta^1:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ (TL59-EQ85)^[448]

Kristalldaten:

Name der Messung	eq85	
Habitus, Farbe	Prisma, farblos	
Kristallgröße	0.42 x 0.42 x 0.18 mm ³	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /n	Z = 4
Zellkonstanten	a = 10.069(2) Å	α = 90°.
	b = 28.431(9) Å	β = 100.32(3)°.
	c = 10.149(2) Å	γ = 90°.
Volumen	2858.3(13) Å ³	
Summenformel	C ₂₇ H ₅₁ N ₄ P Zr	
Molekulargewicht	553.91	
Dichte (berechnet)	1.287 mg/m ³	
Absorptionkoeffizient	0.462 mm ⁻¹	
F(000)	1184	

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	22397
Zahl der unabhängigen Reflexe	5577 [R(int) = 0.0313]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.9 %
Beobachtete Reflexe	4558[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5577
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.8906 und 0.8229
Restelektronendichte max./min.	0.426 und -0.277 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	5577 / 0 / 301
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.995
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0707
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0259

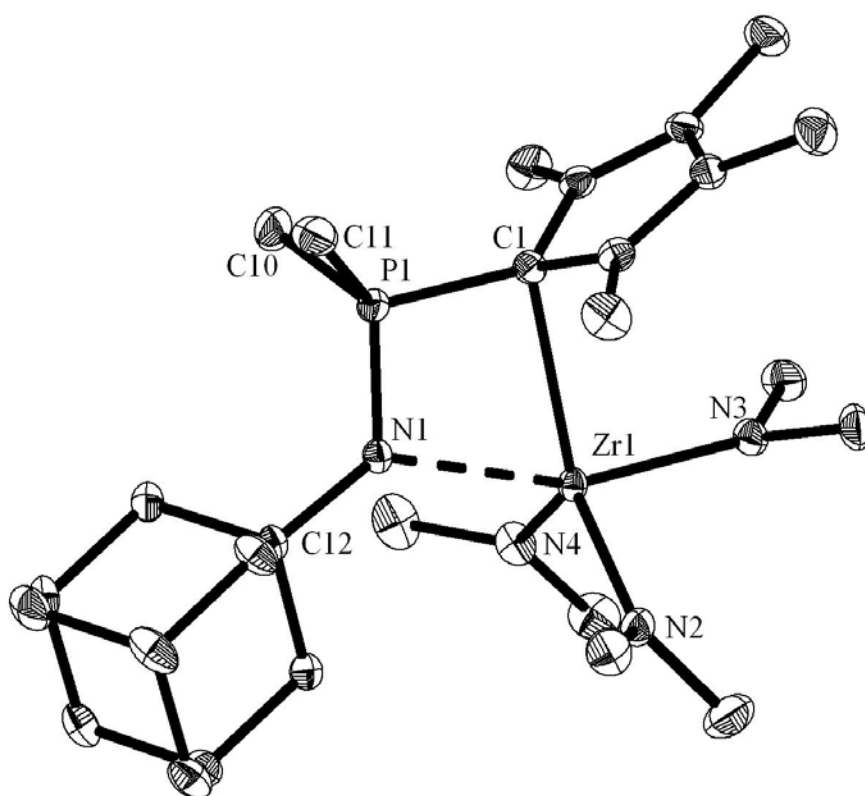
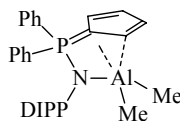


Abbildung 144: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.38. $[(\eta^1:\eta^1\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})\text{AlMe}_2] \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$ (TL510-EQ96)^[448]

Kristalldaten:

Name der Messung	eq96
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.39 x 0.27 x 0.09 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 9.2703(5) \text{ \AA}$ $b = 9.6148(5) \text{ \AA}$ $c = 17.4787(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 79.531(4)^\circ$ $\beta = 76.566(4)^\circ$ $\gamma = 83.147(4)^\circ$
Volumen	1485.21(14) Å ³
Bestimmung der Zelle	20210 Reflexe mit θ zwischen 2.2 und 26.3°.
Summenformel	C ₃₄ H ₄₀ Al N P
Molekulargewicht	520.62
Dichte (berechnet)	1.164 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.145 mm ⁻¹
F(000)	558

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	18235
Zahl der unabhängigen Reflexe	5768 [R(int) = 0.0295]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	100.0 %
Beobachtete Reflexe	4537 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5768
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9972 und 0.9448
Restelektronendichte max./min.	0.305 und -0.268 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	5768 / 0 / 346
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	1.004
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1041
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0363

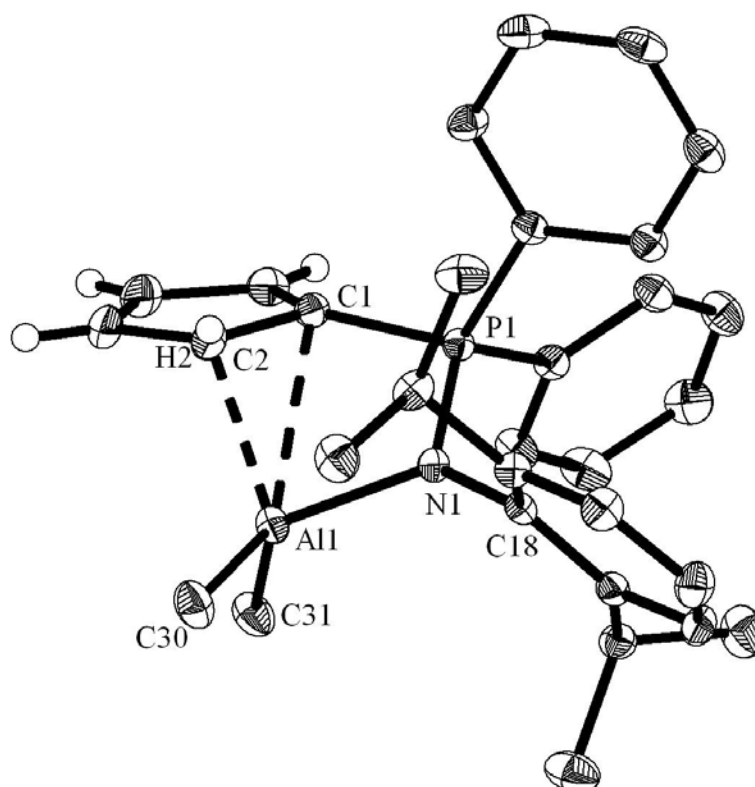
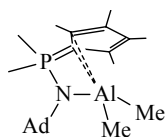


Abbildung 145: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Das Benzolmolekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

1.3.39. $[(\eta^1:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{NAd})\text{AlMe}_2]$ (TL511-EQ97)^[448]

Kristalldaten:

Name der Messung	eq97
Habitus, Farbe	unregelmäßig, hellbrown
Kristallgröße	0.45 x 0.18 x 0.1 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 9.8122(13) \text{ \AA}$ $b = 9.8547(13) \text{ \AA}$ $c = 12.4308(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 97.149(15)^\circ$ $\beta = 101.371(15)^\circ$ $\gamma = 103.762(15)^\circ$
Volumen	1125.9(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	7158 Reflexe mit θ zwischen 2.2 und 26°.
Summenformel	C ₂₃ H ₃₉ Al N P
Molekulargewicht	387.50
Dichte (berechnet)	1.143 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.168 mm ⁻¹
F(000)	424

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	11132
Zahl der unabhängigen Reflexe	4117 [R(int) = 0.0559]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	94.3 %
Beobachtete Reflexe	2695 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4117
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9892 und 0.9461
Restelektronendichte max./min.	0.269 und -0.209 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4117 / 0 / 239
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.866
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0993
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0393

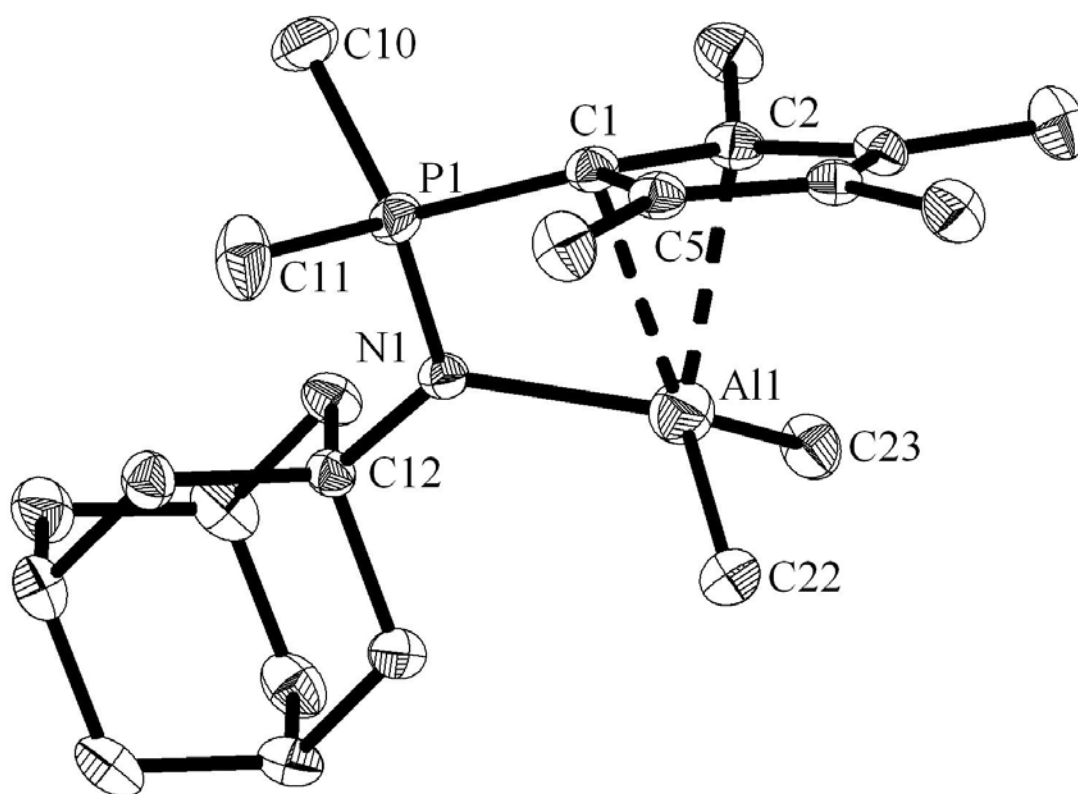
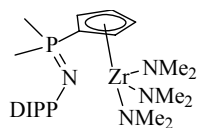


Abbildung 146: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.40. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3] \cdot \text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_3$ (TL512-EQ103)^[448]

Kristalldaten:

Name der Messung	eq103
Habitus, Farbe	Quader, farblos
Kristallgröße	0.36 x 0.12 x 0.09 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 8.2685(14) \text{ \AA}$ $b = 9.0132(17) \text{ \AA}$ $c = 21.211(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.14(2)^\circ$ $\beta = 92.18(2)^\circ$ $\gamma = 94.00(2)^\circ$
Volumen	1566.2(5) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 3.0 und 26.0°.
Summenformel	C _{28.50} H ₄₉ N ₄ P Zr
Molekulargewicht	569.91
Dichte (berechnet)	1.208 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.424 mm ⁻¹
F(000)	606

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	15444
Zahl der unabhängigen Reflexe	5714 [R(int) = 0.0685]
Vollständigkeit bis zu $\theta = 25.00^\circ$	94.2 %
Beobachtete Reflexe	4144 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5714
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9924 und 0.8993
Restelektronendichte max./min.	0.634 und -0.668 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo <i>et al.</i> 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	5714 / 2 / 332
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.915
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1035
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0423

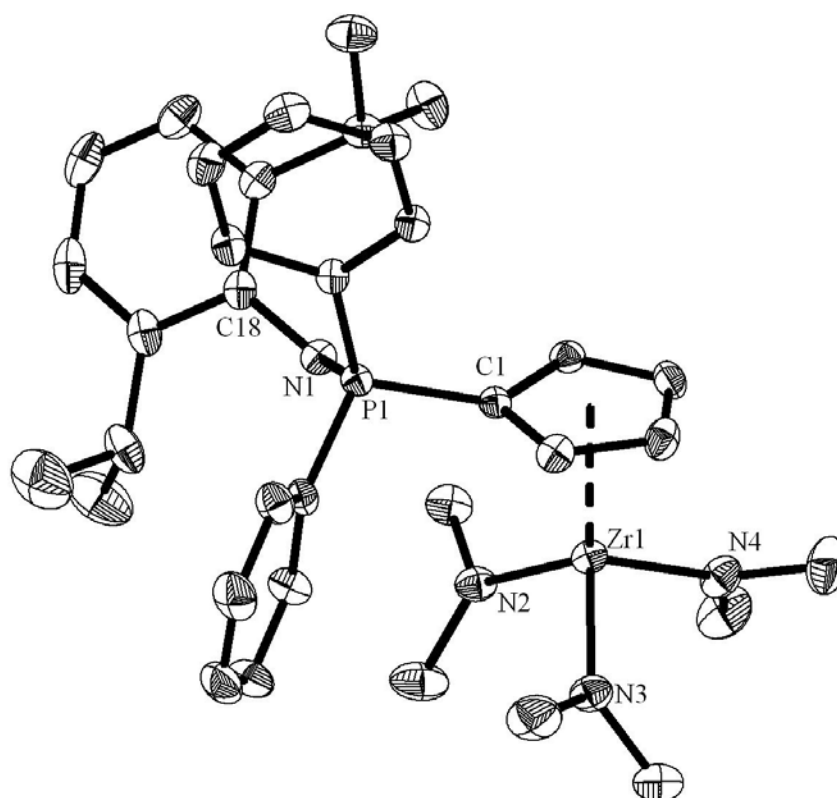
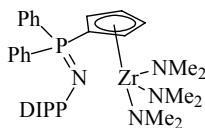


Abbildung 147: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt. Das Toluolmolekül ist aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet.

1.3.41. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDIPP})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ (TL513-EQ106)^[448]


Kristalldaten:

Name der Messung	eq106
Habitus, Farbe	Plättchen, hellgelb
Kristallgröße	0.45 x 0.42 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
Zellkonstanten	Z = 4 a = 17.944(2) Å b = 8.8621(9) Å c = 23.610(3) Å α = 90° β = 111.379(10)° γ = 90°
Volumen	3496.1(8) Å ³
Bestimmung der Zelle	11903 Reflexe mit θ zwischen 2.5 und 25.7°.
Summenformel	C ₃₅ H ₄₉ N ₄ P Zr
Molekulargewicht	647.97
Dichte (berechnet)	1.231 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.388 mm ⁻¹
F(000)	1368

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	24871
Zahl der unabhängigen Reflexe	6389 [R(int) = 0.0662]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.4 %
Beobachtete Reflexe	4579[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6389
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.967 und 0.8646
Restelektronendichte max./min.	0.328 und -0.309 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	6389 / 0 / 370
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.857
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0611
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0312

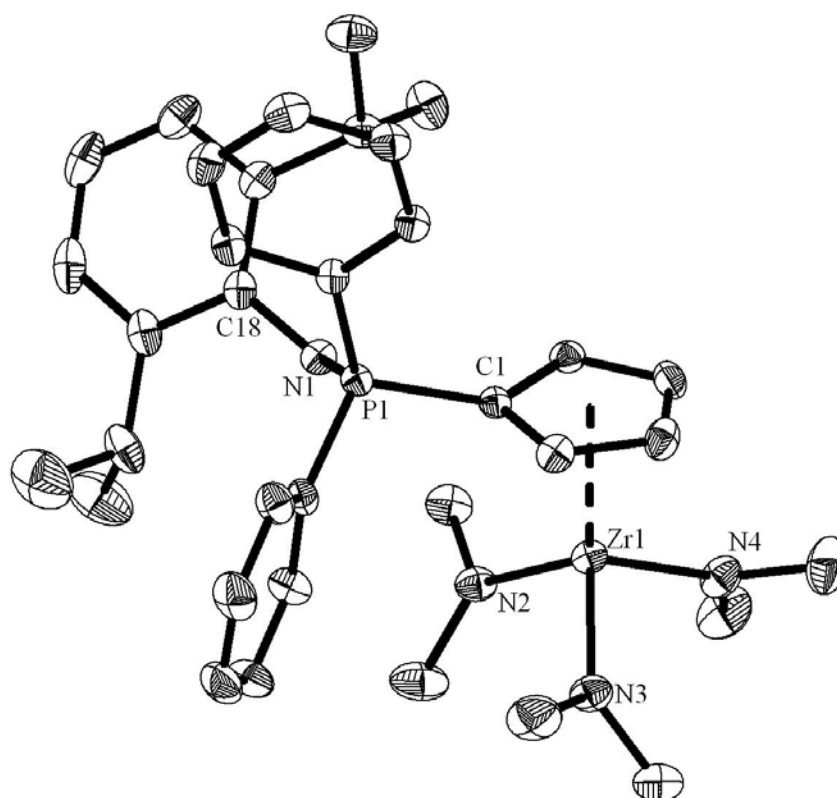
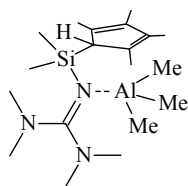


Abbildung 148: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.42. [C₅Me₄SiMe₂NC(NMe₂)₂AlMe₃] (TL514-NH076)^[449]

Kristalldaten:

Name der Messung	nh076
Habitus, Farbe	unregelmäßig, farblos
Kristallgröße	0.3 x 0.24 x 0.18 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁
Zellkonstanten	Z = 2 a = 8.4636(8) Å b = 31.524(2) Å c = 9.5027(8) Å α = 90° β = 115.516(9)° γ = 90°
Volumen	2288.1(3) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 2.3 und 26.0°.
Summenformel	C ₃₈ H ₈₀ Al ₂ N ₆ Si ₂
Molekulargewicht	731.22
Dichte (berechnet)	1.061 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.147 mm ⁻¹
F(000)	808

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	18160
Zahl der unabhängigen Reflexe	8930 [R(int) = 0.0280]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.9 %
Beobachtete Reflexe	7318[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8930
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9789 und 0.9488
Flack Parameter	0.25(10)
Restelektronendichte max./min.	0.290 und -0.211 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	Das Methinproton wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert. Die Protonen der Methylgruppen wurden für idealisierte Lagen berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR97 (Giacovazzo, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	8930 / 1 / 441
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.979
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1077
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0392

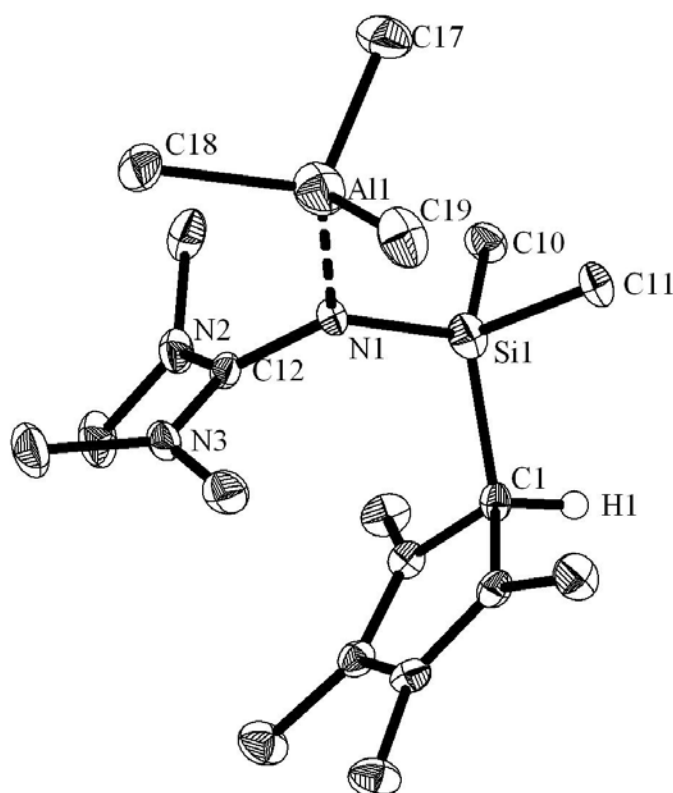


Abbildung 149: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

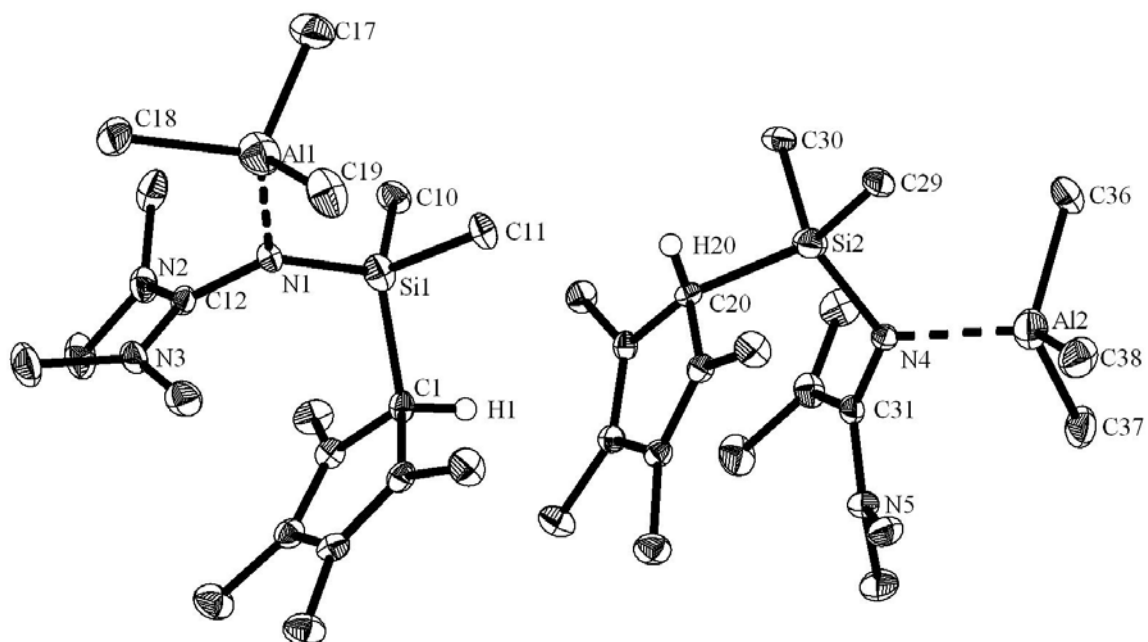
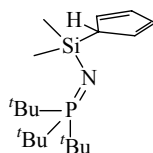


Abbildung 150: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

1.3.43. C₅Me₄HSiMe₂NP^tBu (TL515-NH114)^[449]**Kristalldaten:**

Name der Messung	nh114
Habitus, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.6 x 0.54 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
Zellkonstanten	Z = 4 a = 9.0757(8) Å b = 18.9827(16) Å c = 14.1736(12) Å
	α = 90° β = 93.336(10)° γ = 90°
Volumen	2437.7(4) Å ³
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit θ zwischen 1.8 und 26.0°
Summenformel	C ₂₃ H ₄₆ N P Si
Molekulargewicht	395.67
Dichte (berechnet)	1.078 mg/m ³
Absorptionkoeffizient	0.169 mm ⁻¹
F(000)	880

Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	18989
Zahl der unabhängigen Reflexe	4777 [R(int) = 0.0446]
Vollständigkeit bis zu θ = 25.00°	99.9 %
Beobachtete Reflexe	3356[I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4777
Absorptionskorrektur	MULTISCAN (PLATON)
Max./ min. Transmission	0.9703 und 0.9034
Restelektronendichte max./min.	0.294 und -0.224 e·Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.11, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4777 / 0 / 255
Gütefaktor (GooF) gegen F ²	0.900
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0922
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0354

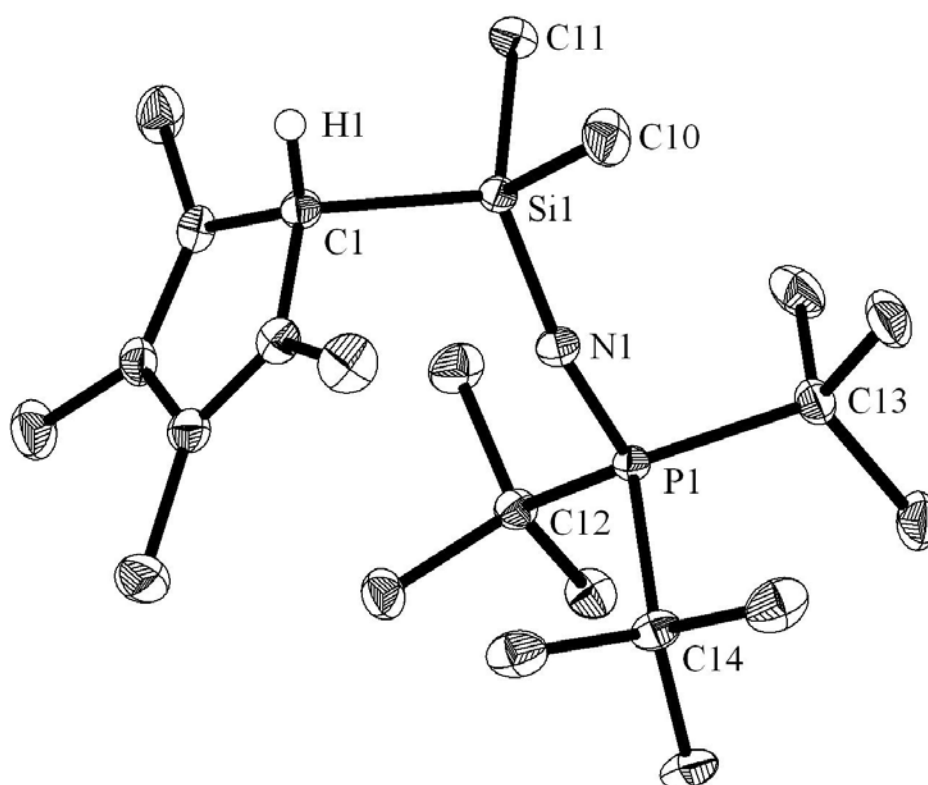


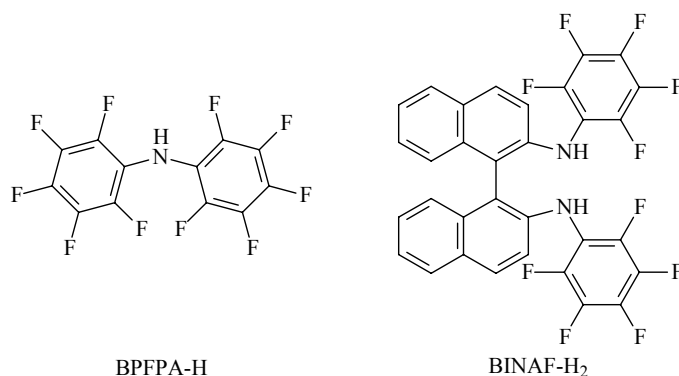
Abbildung 151: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der Verbindung. Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt.

Zusammenfassung

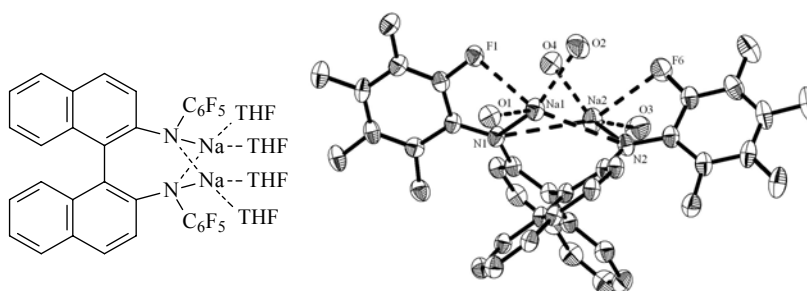
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen Aspekten der Chemie von Pentafluorphenylamiden. Dabei wurde die Eignung dieser nur wenig basischen N-Donoren für das Design sehr Lewis-acider Metallkomplexe getestet, wie auch deren Eignung als Anionen in hydrophoben ionischen Flüssigkeiten.

Pentafluorphenylamidoliganden und ihre Komplexe mit Metallen der Gruppen 1, 2, 3 und der Lanthanoide

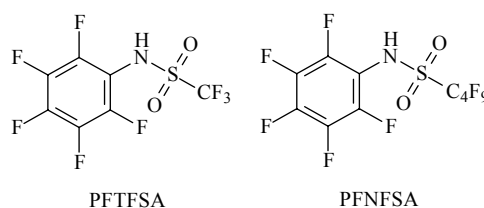
Zunächst wurden die beiden bekannten Pentafluorphenylamide Bis(pentafluorphenyl)amid (BPFPA) und *N,N'*-Bis(pentafluorphenyl)-1,1'-bi(2-naphthylamid) (BINAF) untersucht.



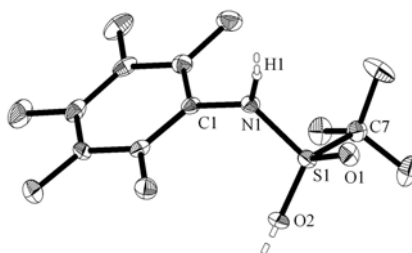
Durch Deprotonierung mit Natriumamid lassen sie sich in die entsprechenden Natriumsalze überführen, wobei die BINAF-Verbindung kristallin als THF-Addukt erhalten werden konnte (Kapitel I-2.1. und I-2.2.).



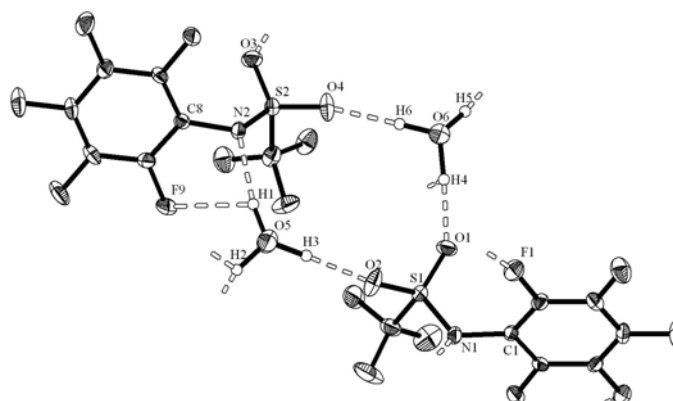
Neben diesen beiden bekannten Verbindungen gelingt die Synthese der beiden neuen Verbindungen *N*-Pentafluorphenyltrifluormethylsulfonamid (PFTFSA) und *N*-Pentafluorphenylnonafluorbutylsulfonamid (PFNFSA) durch Umsetzung von Pentafluoranilin mit Trifluormethylsulfonsäureanhydrid bzw. Nonafluorbutylsulfonfluorid in Gegenwart von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, wobei die Struktur von PFTFSA röntgenographisch abgesichert werden konnte (Kapitel I-2.3. und I-2.4.).



PFTFSA



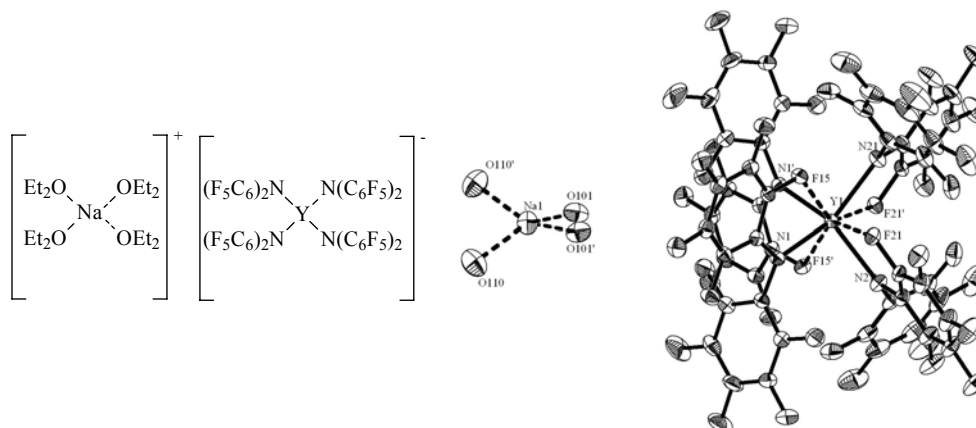
Beide Verbindungen sind deutlich N-H-acider als die oben erwähnten Amide. Als starke Säuren bilden sie in feuchten Lösungsmitteln kristalline Oxoniumsalze, die in beiden Fällen kristallographisch charakterisiert werden konnten.

[H₃O][PFTFSI]

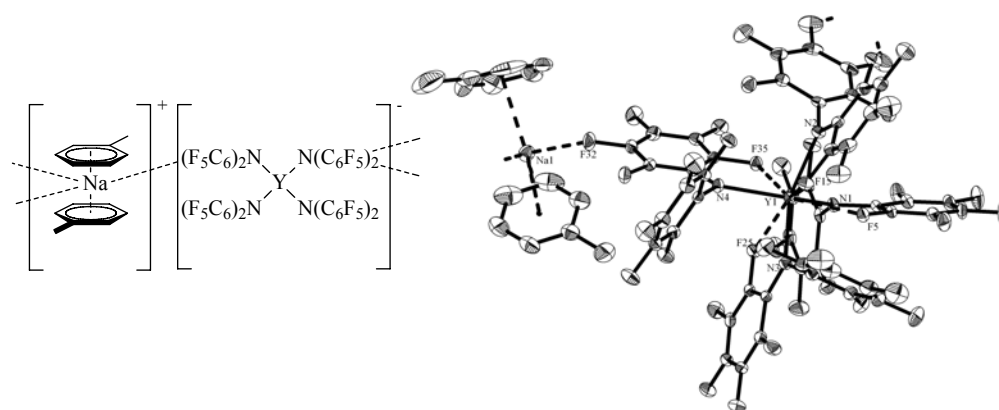
Da Pentafluorphenylamide extrem wenig basische *N*-Donorliganden darstellen, liegt es nahe, diese an elektronenarme Metallatome anzubinden, um auf diese Weise stark Lewis-acide Metallkomplexe zu erhalten. Hierbei bieten sich vor allem die Seltenerdmetallelemente an, da sie in ihrer dreiwertigen Oxidationsstufe über keine d-Elektronen verfügen (Kapitel II).

Für die Darstellung von Seltenerdmetallamidokomplexen existieren eine Reihe verschiedener Synthesewege, von denen die Salzmetatheseroute die am häufigsten angewendete ist.

Allerdings zeigt sich, dass sich bei der Umsetzung von [YCl₃(THF)₃] mit [Na(BPFPA)] bei beliebigem Umsetzungsverhältnis nach dem Umkristallisieren aus Diethylether stets der At-Komplex [Na(OEt₂)₄][Y(BPFPA)₄] bildet (Kapitel II-2.1.1.).



Um das Yttriat-Anion als schwach koordinierendes Gegenion (WCA) in der Olefinpolymerisation mit Zirkonocenkatalysatoren nutzen zu können, wurde versucht, $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ in das entsprechende Trityliumsalz zu überführen. Zwar wird bei Zugabe von Ph_3CCl zu einer Suspension von $[\text{Na}(\text{OEt}_2)_4][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ zunächst eine intensive Gelbfärbung, charakteristisch für den Chromophor $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$, beobachtet, die jedoch rasch wieder verschwindet. Grund hierfür dürfte die Reaktion des Trityliumkations mit den Ethermolekülen sein. Daher wurde versucht, eine etherfreie Verbindung des Yttriat-Anions zu erhalten. Dies gelingt durch Umsetzung von $[\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ mit vier Äquivalenten BPFPA-H und einem Äquivalent $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol, wobei die Verbindung $\text{Na}[\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ erhalten wird. Beim Umkristallisieren aus Toluol lässt sich die ungewöhnliche Diaren-Sandwichverbindung $[\text{Na}(\text{Toluol})_2][\text{Y}(\text{BPFPA})_4]$ darstellen, in welcher das Natriumion durch drei schwache C-F-Kontakte sowie zwei η^6 -gebundenen Toluolmoleküle koordiniert ist.

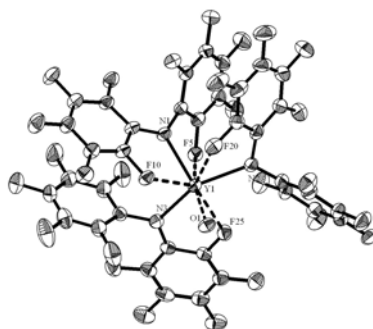


Mit der etherfreien Yttriatverbindung bilden sich bei der Reaktion mit Ph_3CCl in Toluol oder Dichlormethan über Tage stabile, intensiv gelb gefärbte Lösungen. In den ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wird jedoch die Bildung von mindestens zwei verschiedenen Spezies beobachtet. Bei Umsetzung der erhaltenen Lösungen mit Dimethylzirkonocen wird eine augenblickliche Entfärbung beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich die Bildung des Methylzirkonoceniumkations $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ sowie die Bildung von Ph_3CMe feststellen. Die erhaltene Lösung ist in der Lage, Ethylen bei 1 bar zu polymerisieren, jedoch liegt die Aktivität des Katalysatorsystems unterhalb derjenigen vergleichbarer Systeme.

Beim Versuch der Salzmetathesereaktion mit dem *in situ* hergestellten BPFPA-Kaliumsalz und $[\text{YCl}_3(\text{THF})_3]$ wird bei einer 2:1 Stöchiometrie nicht die erwartete Monochloridoverbindung erhalten, sondern die homoleptische Verbindung $[(\text{BPFPA})_3\text{Y}(\text{THF})]$, die auch kristallographisch charakterisiert werden konnte. Diese Verbindung entsteht auch bei der Umsetzung von $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2]$ mit zwei

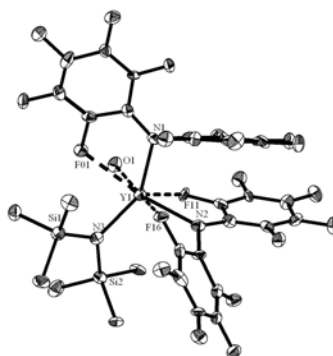
Äquivalenten BPFPA-H, was die Trisalkyle ebenfalls zu ungeeigneten Ausgangsverbindungen für die Synthese monofunktioneller Komplexe vom Typ $[(\text{BFBPA})_2\text{Ln-X}]$ ($\text{X} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ etc.) macht.

$[(\text{BPFPA})_3\text{Y}(\text{THF})]$



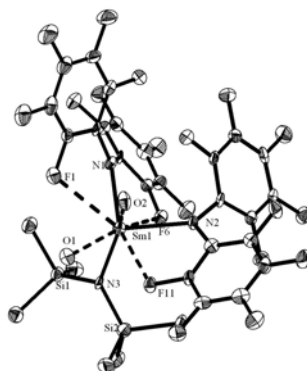
Die Umsetzung von $[\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ mit zwei Äquivalenten BPFPA-H in THF liefert ein Gemisch von der gewünschten zweifach BPFPA-substituierten und der bereits bekannten homoleptischen Verbindung. Zwar lässt sich die zweifach substituierte Verbindung nicht in größerem Maßstab rein isolieren, aber es konnten einige zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden, die die Entstehung der Substanz bestätigen.

$[(\text{BPFPA})_2\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{THF})]$

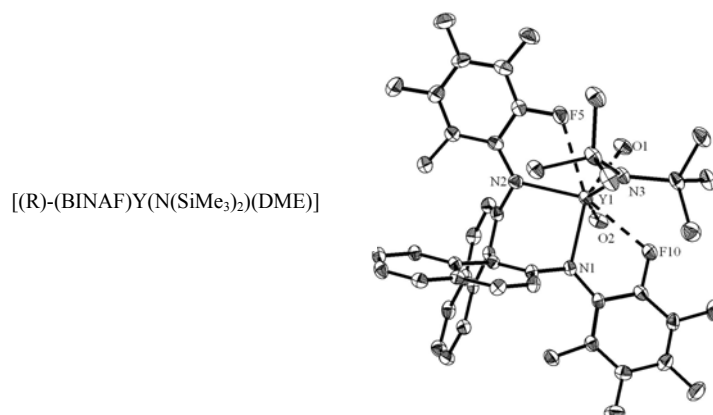


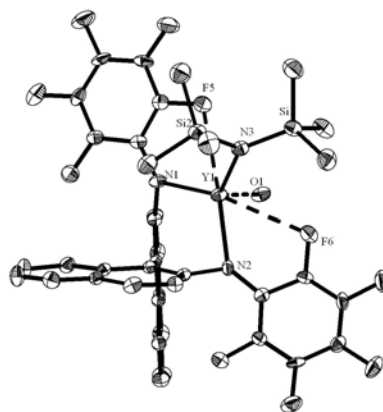
Die gewünschte zweifach substituierte Verbindung lässt sich in guten Ausbeuten in Form des DME-Addukts darstellen. Die hierbei erarbeitete Reaktionsvorschrift lässt sich auf eine Reihe verschiedener Seltenerdmetalle übertragen, so dass eine ganze Serie von Mono(bis(trimethylsilyl)amid)verbindungen $[(\text{BPFPA})_2\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, La , Ce , Sm) dargestellt werden konnte. Hierbei konnte die Samariumverbindung kristallographisch charakterisiert werden (Kapitel II-2.1.3.).

$[(\text{BPFPA})_2\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$



Ausgehend von den Beobachtungen bei den BPFPA-Verbindungen gelingt es, mit dem gleichen Reaktionsprotokoll die BINAF-Silylamidverbindungen $[(R)\text{-(BINAF)Ln(N(SiMe}_3)_2)(\text{DME})]$ ($\text{Ln} = \text{Sc, Y, La, Ce, Sm, Lu}$) darzustellen und zu charakterisieren. Von der Yttriumverbindung gelang auch die röntgenographische Charakterisierung.



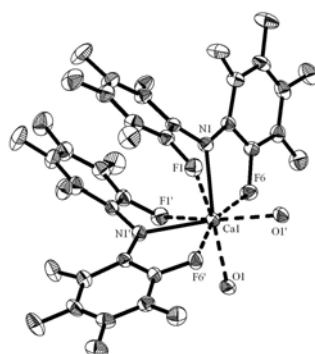
[(R)-(BINAf)Y(N(SiMe₃)₂)(THF)]

Ebenso gelingt die Umsetzung mit dem Yttriumtrisalkyl und liefert die gewünschte Monoalkylverbindung [(R)-(BINAf)Y(CH₂SiMe₃)(THF)].

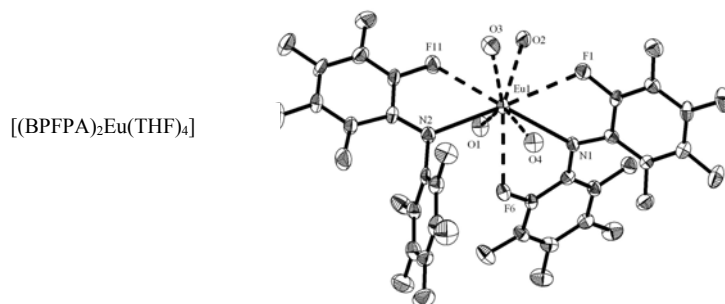
Die erhaltenen Verbindungen wurden in der intramolekularen katalytischen Hydroaminierung terminaler Aminoolefine getestet, zeigten jedoch keine oder lediglich geringe Aktivität (Kapitel II-2.3.2.).

Besser gelingt die Ring-öffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton. Hier zeigen alle getesteten Substanzen gute Aktivitäten und im Fall der BINAf-Verbindungen werden auch enge Molekulargewichtsverteilungen ($PD < 1.1$) beobachtet (Kapitel II-2.3.3.).

Neben Seltenerdmetallkationen stellen auch die zweiwertigen Kationen der Erdalkalimetalle starke Lewis-Säuren dar. Deshalb wurde der BPFPA-Ligand auch mit einigen Vertretern dieser Gruppe kombiniert. So konnte mit den Verbindungen [(BPFPA)₂Ca(THF)₂] und [(BPFPA)₂Ba(THF)₄] die ersten Pentafluorphenylamide der schwereren Erdalkalimetalle durch Umsetzung der Elemente in flüssigem Ammoniak mit BPFPA-H unter THF-Zusatz dargestellt werden (Kapitel III-2.1.).

[(BPFPA)₂Ca(THF)₂]

Über dieselbe Darstellungsweise gelingt die Synthese der entsprechenden Europium(II)verbindung [(BPFPA)₂Eu(THF)₄], die ebenfalls röntgenographisch charakterisiert werden konnte (Kapitel III-2.2.).

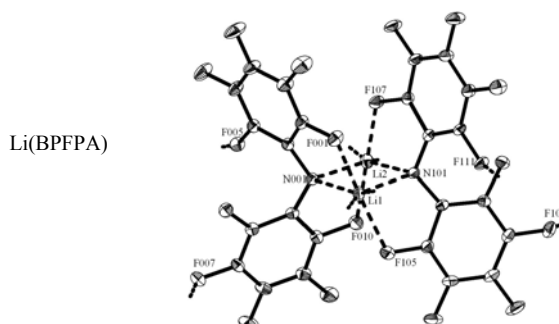


Alle zweiwertigen Verbindungen wurden in der Ring-öffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton getestet, wobei sich zeigte, dass die Erdalkalimetallverbindungen erst bei höheren Temperaturen und mit mäßigen Ausbeuten Poly- ϵ -Caprolacton liefern. Dagegen erwies sich die Europiumverbindung als ausgesprochen guter ROP-Katalysator. So konnte bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten ein Polymer mit sehr enger Molekularmassenverteilung ($\text{PD} < 1.1$) erhalten werden (GPC -Analyse: J. Getze und N. Grabe, AG Prof. Dr. Greiner) (Kapitel III-2.3.).

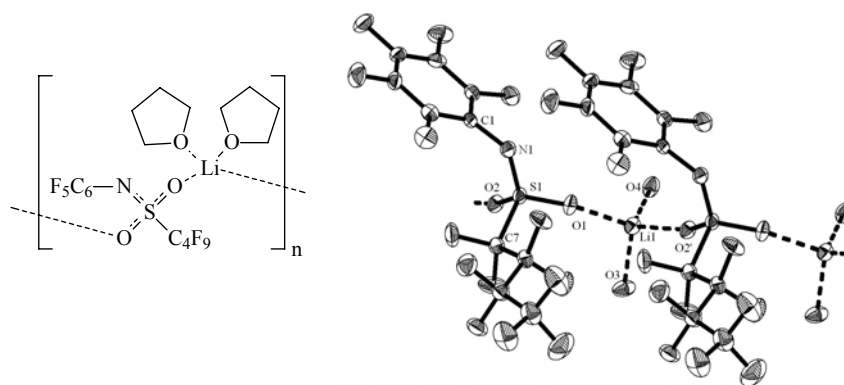
Pentafluorphenylamidoverbindungen als potentielle Materialien in der Elektrochemie

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von Pentafluorphenylamiden als Anionen mit Potential für den Einsatz in elektrochemischen Anwendungen, mit dem Fokus auf die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien.

Hierbei wurde zunächst das Lithiumsalz des BPFPA-Liganden dargestellt und erstmals in seiner etherfreien Form kristallographisch charakterisiert. Allerdings zeigt diese Verbindung in TGA- und DSC-Messungen eine recht geringe thermische Stabilität, so dass sie für elektrochemische Anwendungen nicht geeignet ist (Kapitel IV-2.1.1.).

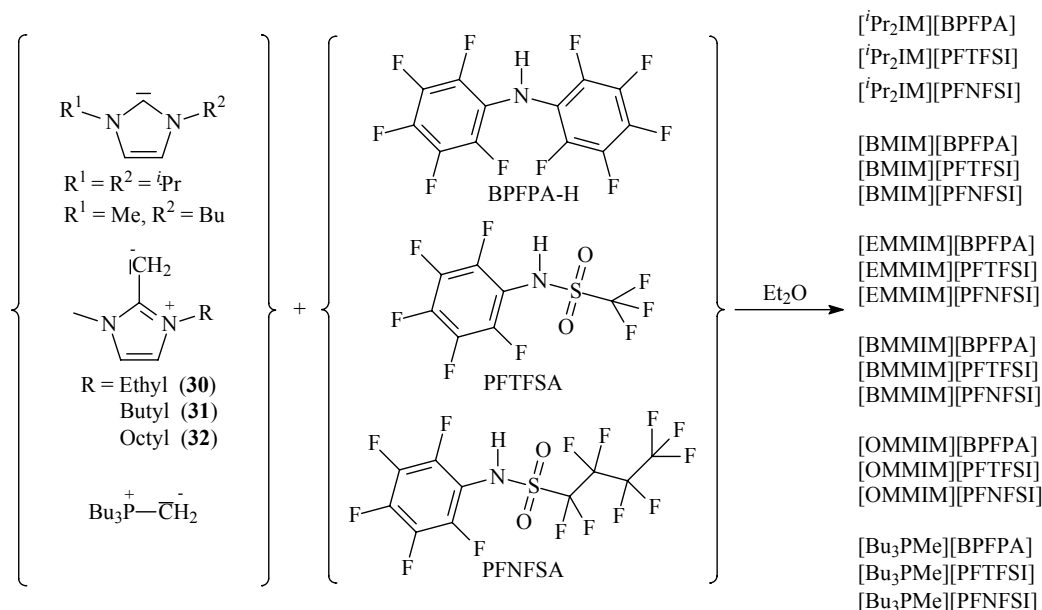


Durch Deprotonierung der Verbindungen PFTFSA und PFNFSA mit Lithiumbistrimethylsilylamid in Toluol lassen sich die wasserfreien Lithiumsalze generieren. Diese sind in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln unlöslich, so dass lediglich eine Kristallstrukturanalyse des Bis-THF-Addukts von $[\text{Li}(\text{PFNFSA})_2]$ durchgeführt werden konnte (Kapitel IV-2.1.2.).

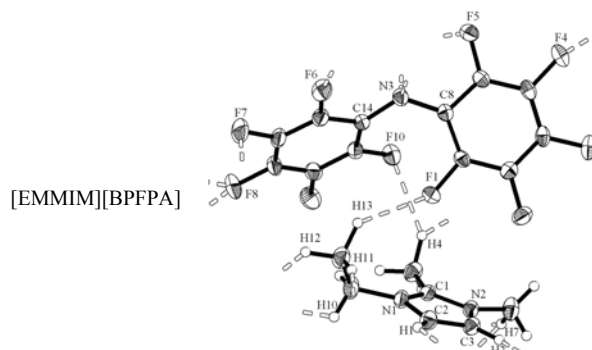


Die neu erhaltenen Verbindungen zeigen eine deutlich höhere thermische Stabilität als die BPFPA-Verbindung. Mit einem Zersetzungsbereich von über 280 °C sind sie mit dem Standardsalz Lithiumbistriflylimid vergleichbar. Während [Li(PFNFSI)] im Festkörper bei 100 °C eine schlechtere Leitfähigkeit aufweist, zeigt [Li(PFTFSI)] mit $1.3 \cdot 10^{-7}$ S/cm eine um zwei Größenordnungen höhere Leitfähigkeit als das Standardsalz [Li(BTFSI)] (Impedanzspektroskopie: T. Frömmeling, AG Prof. Dr. Roling).

Außerdem wurde die Verwendung der Pentafluorphenylamide als Anionen in ionischen Flüssigkeiten (ILs) untersucht und neue Syntheserouten für ILs entwickelt. Dabei wird die korrespondierende Säure des gewünschten Anions direkt mit einem 1,3-Dialkyl-2-methylenimidazolin oder mit einem Phosphorylid umgesetzt. Diese Methode stellt eine Weiterentwicklung der von *Seddon* berichteten Methode über *N*-heterozyklische Carbene als Basenkomponente dar. Zwar sind Carbene und Methylenimidazoline empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit und müssen bei tiefer Temperatur aufbewahrt werden, aber diese Darstellungsmethode bietet den Vorteil, dass die Reaktion vollständig abläuft und damit auch relativ basische Anionen in ILs überführt werden können, ohne in einem unvorteilhaften Ionengleichgewicht zu enden. Mit diesen Methoden konnte eine große Zahl verschiedener ILs mit Diisopropylimidazolium-, 1-Butyl-3-methylimidazolium-, 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazolium- und Tributylmethyl-phosphoniumkationen synthetisiert werden. Als Anionen dienten jeweils BPFPA-, PFTFSI- und PFNFSI-Anionen (Kapitel IV-2.2.).



Alle ILs wurden durch TGA- und DSC-Messungen bezüglich ihres thermischen Verhaltens untersucht, wobei die ionischen Flüssigkeiten auf BPFPA-Basis eine deutlich geringere thermische Stabilität und höhere Schmelzpunkte aufweisen als die ILs auf Sulfonimidbasis. Darüber hinaus gelang es, eine Reihe von BPFPA-Verbindungen kristallographisch zu charakterisieren.



Um einen Eigenschaftsvergleich mit ILs anderer Anionen zu erhalten, wurden zunächst die Eigenschaften der 1-Butyl-3-methylimidazolium-ILs untersucht, da für dieses Kation die meisten physikalischen Daten dokumentiert sind.

Es wird hierbei beobachtet, dass die ILs der Sulfonimidverbindungen ähnliche Eigenschaften wie die häufig eingesetzte hydrophobe IL [BMIM][BTFSI] besitzen. So zeigen Polaritätsmessungen mit solvatochromen Farbstoffen, dass die neu hergestellten ionischen Flüssigkeiten über ähnliche Polaritätsparameter verfügen, wie die bekannte IL (Kapitel IV-2.2.4.).

Um eine Aussage über die Hydrophobie der neuen ILs zu erhalten, wurden die bei Raumtemperatur flüssigen neuen ILs im Zweiphasensystem mit Wasser gesättigt und

anschließend der Wassergehalt durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Dabei wurden Wassergehalte von ca. 2.8 Massen-% bestimmt, die im Bereich der korrespondierenden IL mit dem Hexafluorophosphat-Anion liegen.

Im letzten Teil der Dissertation werden die Ergebnisse von 43 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen beschrieben, die für andere Mitglieder der eigenen Arbeitsgruppe angefertigt wurden (Kapitel VI-3.).

In der vorliegenden Arbeit konnte folglich die Chemie von Pentafluorphenylamiden weiter ausgebaut werden. Diese Substanzen eignen sich sowohl als Liganden für Metalle des s-, d- und 4f-Blocks als auch als anionische, wenig basische und hydrophobe Komponenten in ionischen Flüssigkeiten. Die dabei erhaltenen Verbindungen weisen teilweise erstaunliche physikalische und katalytische Eigenschaften auf.

Literaturanhang

-
- [1] R. Kempe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 478-504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 468-493.
- [2] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [3] L. K. Webster, G. B. Deacon, D. P. Buxton, B. L. Hillcoat, A. M. James, I. A. G. Roos, R. J. Thomson, L. P. G. Wakelin, T. L. Williams, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 3349-3353.
- [4] M. Kol, R. R. Schrock, R. Kempe, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4382-4390.
- [5] F. V. Cochran, A. S. Hock, R. R. Schrock, *Organometallics* **2004**, *23*, 665-678.
- [6] R. R. Schrock, J. Lee, L.-C. Liang, W. M. Davis, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 353-362.
- [7] K. Nomura, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3695-3701.
- [8] J. Chen, L. K. Woo, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 57-68.
- [9] R. R. Schrock, C. C. Cummins, T. Wilhelm, S. Lin, S. M. Reid, M. Kol, W. M. Davis, *Organometallics* **1996**, *15*, 1470-1476.
- [10] F. V. Cochran, P. J. Bonitatebus Jr., R. R. Schrock, *Organometallics* **2000**, *19*, 2414-2416.
- [11] Z. Ziniuk, I. Goldberg, M. Kol, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 549-551.
- [12] L. Turculet, T. D. Tilley, *Organometallics* **2002**, *21*, 3961-3972.
- [13] P. E. O'Connor, D. J. Morrison, S. Steeves, K. Burrage, D. J. Berg, *Organometallics* **2001**, *20*, 1153-1160.
- [14] P. E. O'Connor, D. J. Berg, T. Barclay, *Organometallics* **2002**, *21*, 3947-3954.
- [15] C. Cornelissen, G. Chan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **2007**, *85*, 135-140.
- [16] D. R. Click, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Chem. Commun.* **1999**, 633-634.
- [17] Y. Li, B. Han, K. M. Kadish, J. L. Bear, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4175-4176.
- [18] J. L. Bear, Y. Li, B. Han, E. Van Caemelbecke, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3053-3055.
- [19] J. L. Bear, Y. Li, B. Han, E. Van Caemelbecke, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5449-5456.
- [20] J. L. Bear, Y. Li, J. Cui, B. Han, E. Van Caemelbecke, T. D. Phan, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 857-861.

-
- [21] K. M. Kadish, T. D. Phan, L. Giribabu, E. Van Caemelbecke, J. L. Bear, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8663-8673.
- [22] K. M. Kadish, T. D. Phan, L. Giribabu, J. Shao, L.-L. Wang, A. Thuriere, E. Van Caemelbecke, J. L. Bear, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1012-1020.
- [23] A. Khvorost, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2003**.
- [24] D. Sorokin, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [25] G. M. Brooke, J. Burdon, M. Stacey, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1768-1771.
- [26] G. Baum, C. Tamborski, *Chemistry & Industry* **1964**, 1949-1950.
- [27] R. Koppang, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3067-3071.
- [28] V. M. Vlasov, M. I. Terekhova, E. S. Petrov, A. I. Shatenshtein, G. G. Yakobson, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1981**, *17*, 2025-2031.
- [29] I. A. Koppel, R. W. Taft, F. Anvia, S.-Z. Zhu, L.-Q. Hu, K.-S. Sung, D. D. DesMarteau, L. M. Yagupolskii, Y. L. Yagupolskii, N. V. Ignat'ev, N. V. Kondratenko, A. Y. Volkonskii, V. M. Vlasov, R. Notario, P.-C. Maria, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3047-3057.
- [30] J. G. Watkin, D. R. Click, *WO 98 45039*, **1998**.
- [31] G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, D. L. Clark, C. A. Hajar, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Polyhedron* **2003**, *22*, 153-163.
- [32] P. L. Shutov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2003**.
- [33] A. Khvorost, P. L. Shutov, K. Harms, J. Lorberth, J. Sundermeyer, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 885-889.
- [34] K. Weber, K. Korn, A. Schorm, J. Kipke, M. Lemke, A. Khvorost, K. Harms, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 744-754.
- [35] C. Cornelissen, G. Chan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **2007**, *85*, 135-140.
- [36] H. W. Roesky, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1970**, *6*, 807-810.
- [37] J. N. Meußdörffer, H. Niederprüm, *Chem. Z.* **1972**, *96*, 582-583.
- [38] I. Koppel, J. Koppel, P.-C. Maria, J.-F. Gal, R. Notario, V. M. Vlasov, R. W. Taft, *Int. J. Mass Spec. & Ion Processes* **1998**, *175*, 61-69.
- [39] J. Foropoulos Jr., D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3720-3723.
- [40] A. Haas, C. Klare, P. Betz, J. Bruckmann, C. Kruger, Y.-H. Tsay, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1918.

- [41] Z. Zak, A. Ruzicka, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 217.
- [42] M. J. Earle, B. J. McAuley, A. Ramani, K. R. Seddon, J. M. Thomson, *WO 2002072519 A2*, **2002**.
- [43] M. J. Earle, U. Hakala, B. J. McAuley, M. Nieuwenhuyzen, A. Ramani, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **2004**, *12*, 1368-1369.
- [44] M. Kawamura, S. Shimada, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2162-2168.
- [45] G. Le Rouzo, M. Morel-Grepet, J.-P. Simonato, *J. Chem. Res.* **2006**, *8*, 521-522.
- [46] I. Suzuki, Y. Suzumura, K. Takeda, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7861-7864.
- [47] K. Mikami, O. Kotera, Y. Motoyama, M. Tanaka, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *1*, 10-11.
- [48] A. Babai, A.-V. Mudring, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6230-6238.
- [49] A.-V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5621-5624; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5485-5488.
- [50] A. Babai, A.-V. Mudring, *J. Alloys and Compounds* **2006**, *418*, 122-127.
- [51] A. Babai, A.-V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4874-4876.
- [52] A. Babai, A.-V. Mudring, *Dalton Trans.* **2006**, 1828-1830.
- [53] P. Nockemann, B. Thijs, S. Pittois, J. Thoen, C. Glorieux, K. Van Hecke, L. van Meervelt, B. Kirchner, K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20978-20992.
- [54] A. Takasu, Y. Shibata, Y. Narukawa, T. Hirabayashi, *Macromolecules* **2007**, *40*, 151-153.
- [55] G. Silvero, M. J. Arevalo, J. L. Bravo, M. Avalos, J. L. Jimenez, I. Lopez, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7105-7111.
- [56] M. Mikami, M. N. Islam, M. Yamanaka, Y. Itoh, M. Shinoda, K. Kudo, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3681-3683.
- [57] M. Grzegorzcyk, M. Gdaniec, *Acta Cryst.* **2006**, *C 62*, o419-o422.
- [58] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-.
- [59] Cambridge Structural Database.
- [60] R. D. Treпка, J. K. Harrington, J. W. McConville, K. T. McGurran, A. Mendel, D. R. Pauly, J. E. Robertson, J. T. Waddington, *J. Agr. Food Chem.* **1974**, *22*, 1111-1119.
- [61] R. E. Wasylishen, J. O. Friedrich, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 585-587.
- [62] E. Greinacher in: K. A. Gscheidner Jr. (Hrsg.), *Industrial Applications of Rare Earth Elements*, American Chemical Society, **1981**.

- [63] K. H. Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, 59, 1217-1232.
- [64] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865-986.
- [65] R. Anwander, W. A. Herrmann, *Topics in Current Chemistry* **1996**, 179, 1-32.
- [66] W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3435-3449.
- [67] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751-767.
- [68] F. T. Edelmann, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 179, 247-276.
- [69] M. Shibasaki, N. Yoshikawa, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2187-2209.
- [70] C. J. Schaverien, N. Meijbooma, G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 124-126.
- [71] J. Collin, F. Carree, N. Giuseppone, I. Santos, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 200, 185-189.
- [72] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021-1023.
- [73] R. Anwander, *Topics in Current Chemistry* **1996**, 179, 33-112.
- [74] D. Fenske, E. Hartmann, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1611-1615.
- [75] H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1403-1406.
- [76] M. R. Bürgstein, H. Berberich, P. W. Roesky, *Organometallics* **1998**, 17, 1452-1454.
- [77] H. Görls, B. Neumüller, A. Scholz, J. Scholz, *Angew. Chem* **1995**, 107, 732-735; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 673-676.
- [78] F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2647-2669; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2466-2488.
- [79] F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1851-1896.
- [80] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1953-1976.
- [81] S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2006**, 25, 3454-3462.
- [82] N. Meyer, P. W. Roesky, S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, K. Saliu, J. Takats, *Organometallics* **2008**, 27, 1501-1505.
- [83] S. Harder, *Organometallics* **2005**, 24, 373-379.
- [84] A. Petrov, *Dissertation Universität Marburg*, **2008**.
- [85] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1401-1403.
- [86] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8111-8118.

- [87] V. P. Conticello, L. Brard, M. A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2761-2762.
- [88] M. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagne, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *114*, 10241-10254.
- [89] M. R. Douglass, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1824-1825.
- [90] M. R. Douglass, M. Ogasawara, S. Hong, M. V. Metz, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, *21*, 283-292.
- [91] A. M. Kawaoka, M. R. Douglass, T. J. Marks, *Organometallics* **2003**, *22*, 4630-3462.
- [92] S. P. Nolan, M. Porchia, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 1450-1457.
- [93] T. Sakakura, H. J. Lautenschlager, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 40-41.
- [94] G. A. Molander, P. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4415-4416.
- [95] G. A. Molander, W. A. Retsch, *Organometallics* **1995**, *14*, 4570-4575.
- [96] P. F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157-7168.
- [97] K. N. Harrison, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9220-9221.
- [98] E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben, *Mol. Catal.* **1995**, *95*, 121-128.
- [99] J. Gromada, J. -F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397-410.
- [100] S. Arndt, J. Okuda, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 339-354.
- [101] P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2404-2433.
- [102] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1-22.
- [103] R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2764-2773.
- [104] L. Zhou, Y. Yao, C. Li, Y. Zhang, Q. Shen, *Organometallics* **2006**, *25*, 2880-2885.
- [105] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 393-409.
- [106] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 49-61.
- [107] H. Berberich, P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1618-1620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1569-1571.
- [108] M. R. Bürgstein, H. Berberich, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3078-3085.
- [109] G. B. Deacon, A. Gitlits, P. W. Roesky, M. R. Bürgstein, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 127-138.
- [110] J. Zhang, R. Cai, L. Weng, X. Zhou, *Organometallics* **2004**, *23*, 3303-3308.
- [111] J. Zhang, X. Zhou, R. Cai, L. Weng, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 716-722.

- [112] H. Li, Y. Yao, Q. Shen, L. Weng, *Organometallics* **2002**, *21*, 2529-2532.
- [113] G. R. Giesbrecht, G. D. Whitener, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 923-927.
- [114] D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 349-359.
- [115] K. C. Hultzs, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1819-1824.
- [116] M. R. Gagné, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275-294.
- [117] K. C. Hultzs, *Adv. Synth. Cat.* **2005**, *347*, 367-391.
- [118] I. Aillaud, J. Collin, J. Hannedouche, E. Schulz, *Dalton Trans.* **2007**, 5105-5118.
- [119] M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108-4109.
- [120] M. R. Gagné, S. P. Nolan, T. J. Marks, *Organometallics* **1990**, *9*, 1716-1718.
- [121] M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. Sabat, A. L. Rheingold, A. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10212-10240.
- [122] M. R. Douglass, M. Ogasawara, S. Hong, M. V. Metz, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, *21*, 283-292.
- [123] J.-S. Ryu, T. J. Marks, F. E. McDonald, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1038-1052.
- [124] P. N. O'Shaughnessy, P. Scott, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1979-1983.
- [125] P. N. O'Shaughnessy, P. D. Knight, C. Morton, K. M. Gillespie, P. Scott, *Chem. Commun.* **2003**, 1770-1771.
- [126] P. N. O'Shaughnessy, K. M. Gillespie, P. D. Knight, I. Munslow, P. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 2251-2256.
- [127] S. Hong, S. Tian, M. V. Metz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14768-14783.
- [128] D. V. Gribkov, K. C. Hultzs, F. Hampel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4796-4810.
- [129] D. V. Gribkov, F. Hampel, K. C. Hultzs, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4091-4101.
- [130] D. V. Gribkov, K. C. Hultzs, *Chem. Commun.* **2004**, 730-731.
- [131] D. V. Gribkov, K. C. Hultzs, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748-3756.
- [132] X. Yu, T. J. Marks, *Organometallics* **2007**, *26*, 365-376.
- [133] J. Y. Kim, T. Livinghouse, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1737-1739.
- [134] L. Xiang, Q. Wang, H. Song, G. Zi, *Organometallics* **2007**, *26*, 5323-5329.
- [135] G. Zi, L. Xiang, H. Song, *Organometallics* **2008**, *27*, 1242-1246.
- [136] H. Kim, Y. K. Kim, J. H. Shim, M. Kim, M. Han, T. Livinghouse, P. H. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2609-2618.
- [137] J. Collin, J.-C. Daran, E. Schulz, A. Trifonov, *Chem. Commun.* **2003**, 3048-3049.

- [138] J. Collin, J.-C. Daran, O. Jacquet, E. Schulz, A. Trifonov, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3455-3462.
- [139] D. Riegert, J. Collin, A. Meddour, E. Schulz, A. Trifonov, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2514-2517.
- [140] D. Riegert, J. Collin, J.-C. Daran, T. Fillebeen, E. Schulz, D. Lyubov, G. Fukin, A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1159-1168.
- [141] D. A. Watson, M. Chiu, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 4731-4733.
- [142] J. A. Bexrud, J. D. Beard, D. C. Leitch, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1959-1962.
- [143] R. K. Thomson, J. A. Bexrud, L. L. Schafer, *Organometallics* **2006**, *25*, 4069-4071.
- [144] M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 358-362; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 354-358.
- [145] H. Kim, P. H. Lee, T. Livinghouse, *Chem. Commun.* **2005**, 5205-5207.
- [146] A. C. Albertsson, I. K. Varma, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466-1486.
- [147] M. Okada, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 87-133.
- [148] A. C. Albertsson, I. K. Varma, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 1-40.
- [149] S. J. McLain, N. E. Drysdale, *Polym. Prep.* **1992**, *33*, 174-175.
- [150] S. J. McLain, T. M. Ford, N. E. Drysdale, *Polym. Prep.* **1992**, *33*, 463-464.
- [151] W. M. Stevels, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6132-6138.
- [152] W. M. Stevels, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8269-8303.
- [153] E. Martin, P. Dubois, R. Jerome, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1530-1535.
- [154] B. M. Chamberlain, Y. Sun, J. R. Hagadorn, E. W. Hemmesch, V. G. Young Jr., M. Pink, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2400-2402.
- [155] K. B. Aubrecht, K. Chang, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Polym. Sci. A* **2001**, *39*, 284-293.
- [156] Y. Shen, Z. Shen, Y. Zhang, K. Yao, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3441-3446.
- [157] W. J. Evans, H. Katsumata, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2330-2332.
- [158] W. J. Evans, H. Katsumata, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4011-4013.
- [159] M. Yamashita, Y. Takemoto, E. Ihara, H. Yasuda, *Macromolecules* **1997**, *29*, 1798-1806.

- [160] G. R. Giesbrecht, G. D. Whitener, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 923-927.
- [161] C. Villiers, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 23, 4624-4632.
- [162] I. Westmoreland, J. Arnold, *Macromolecules* **2006**, 39, 3745-3752.
- [163] H. Ma, T. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2003**, 4770-4780.
- [164] F. Kerton, A. Whitwood, C. Willans, *Dalton Trans.* **2004**, 2237-2244.
- [165] H. Ma, J. Okuda, *Macromolecules* **2005**, 38, 2665-2673.
- [166] C. Cai, A. Amgoune, C. Lehmann, J. Carpentier, *Chem. Commun.* **2004**, 330-331.
- [167] A. Amgoune, C. Thomas, T. Roisnel, J. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 169-179.
- [168] F. Bonnet, A. R. Cowley, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9046-9055.
- [169] H. Ma, T. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7982-7985; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 7818-7821.
- [170] X. Liu, X. Shang, T. Tang, N. Hu, F. Pei, D. Cui, X. Chen, X. Jing, *Organometallics* **2007**, 26, 2747-2757.
- [171] B. O'Keefe, M. Hillmyer, W. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215-2224.
- [172] G. Coates, *Dalton Trans.* **2002**, 467-475.
- [173] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6147-6176.
- [174] M. Chisholm, Z. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3081-3092.
- [175] J. Wu, T. Yu, C. Chen, C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 602-626.
- [176] I. Krossing, A. Reisinger, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2721-2744.
- [177] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116-2142; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 2066-2090.
- [178] M. V. Metz, Y. Sun, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, 21, 3691-3702.
- [179] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2966-2968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2842-2844.
- [180] L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11626-11636.
- [181] A. F. Richards, M. Brynda, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10530-10531.
- [182] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1717-1719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1685-1688.
- [183] G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, D. L. Clark, C. A. Hajar, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Polyhedron* **2003**, 22, 153-163.

- [184] J. J. Eisch, C. A. Kovacs, P. Chobe, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1275-1284.
- [185] D. Pfeiffer, B. J. Ximba, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, M. J. Heeg, D. M. Coleman, H. B. Schlegel, T. F. Kuech, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4539-4548.
- [186] Y. Matsuo, K. Mashima, K. Tani, *Organometallics* **2001**, *20*, 3510-3518.
- [187] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837-850.
- [188] Cambridge Crystallographic Database.
- [189] W. A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme-Verlag Stuttgart, **1996**.
- [190] C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4968-78.
- [191] PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, Niederlande, A. L. Spek, **1998**.
- [192] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1988**, 1007-1009.
- [193] A. G. Avent, C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Z. Li, X.-H. Wei, *Dalton Trans.* **2004**, 1567-1577.
- [194] M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 91-100.
- [195] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, M. F. Lappert, *New J. Chem.* **2002**, *27*, 121-127.
- [196] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837-850.
- [197] R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847-858.
- [198] H. Takemura, S. Nakashima, N. Kon, M. Yasutake, T. Shinmyozu, T. Inazu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9293-9298.
- [199] W. J. Evans, J. L. Shreeve, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6435-6437.
- [200] L. M. Jackmann, F. A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1975**, Academic Press, London.
- [201] T. Lenzen, G. Hägele und Bruker Analytik GmbH, *Win-Dyna 32, Program for the Simulation and Iteration of Dynamic NMR*, **1994-1998** Heinrich Heine University, Düsseldorf.

$$[202] \ln(k/T) = 10.32 - \frac{\Delta H^\ddagger}{19.13} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{19.13}$$

- [203] J. Karl, G. Erker, R. Froehlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11165-11173.
- [204] M. Dahlmann, G. Erker, R. Froehlich, O. Meyer, *Organometallics* **2000**, *19*, 2956-2967.
- [205] F. Hannig, R. Froehlich, K. Bergander, G. Erker, J. L. Petersen, *Organometallics* **2004**, *23*, 4495-4502.
- [206] I. Palard, M. Schappacher, A. Soum, S. M. Guillaume, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 1132-1137.
- [207] F. Bickelhaupt, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 17-23.
- [208] R. W. Hoffmann, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 225-230.
- [209] K. W. Henderson, W. J. Kerr, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3430-3437.
- [210] D. Himmel, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2021-2023.
- [211] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1681-1686.
- [212] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 931-933.
- [213] J. Gottfriedsen, S. Blaurock, *Organometallics* **2006**, *25*, 3784-3786.
- [214] J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761-2774.
- [215] T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 329-367.
- [216] M. Westerhausen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2975-2977.
- [217] S. R. Drake, D. J. Otway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 517-519.
- [218] R. L. Kuhlman, B. A. Vaartstra, K. G. Caulton, *Inorg. Synth.* **1997**, *31*, 8-10.
- [219] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 724-726.
- [220] C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1961-1962.
- [221] P. S. Tanner, D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1995**, *14*, 331-333.
- [222] A. D. Frankland, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4151-4152.
- [223] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1141-1142.
- [224] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96-101.
- [225] M. Westerhausen, J. Greul, H.-D. Hausen, W. Z. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1295-1305.
- [226] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. Abdul-Malik, M. Motevalli, R. Moseler, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2959-2964.

- [227] M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157-210.
- [228] G. Mösges, F. Hampel, M. Kaupp, P. von Rague Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10880-10889.
- [229] V. Lorenz, K.-H. Thiele, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 691-696.
- [230] S. Harder, *Organometallics* **2002**, *21*, 3782-3787.
- [231] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Commun.* **2003**, 48-49.
- [232] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717-6725.
- [233] A. G. Avent, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2005**, 278-284.
- [234] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2003**, 1758-1759.
- [235] S. A. Ahmed, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2006**, *25*, 394-402.
- [236] A. Xia, H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 224-232.
- [237] R. T. Boere, M. L. Cole, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 128-134.
- [238] M. L. Cole, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 135-140.
- [239] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, S. Dechert, H. Schumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3336-3346.
- [240] S. Datta, P. W. Roesky, *Organometallics* **2007**, *26*, 4392-4394.
- [241] S. Datta, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 1207-1213.
- [242] T. M. Cameron, C. Xu, A. G. Dipasquale, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2008**, *27*, 1596-1604.
- [243] A. R. Utke, R. T. Sanderson, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1261-1264.
- [244] K. Issleib, H. J. Deylig, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 946-951.
- [245] H. O. Fröhlich, *Z. Chem.* **1975**, *15*, 316-317.
- [246] W. Vargas, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5602-5608.
- [247] M. Gillett-Kunnath, W. Teng, W. Vargas, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4862-4870.
- [248] M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, H. Görls, D. Walther, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5518-5124.
- [249] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7678-7683.
- [250] M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2042-2043.
- [251] T. K. Panda, A. Zulys, M.T. Gamer, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5078-5089.

- [252] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *46*, 2741-2745.
- [253] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hichcock, P. A. Procopiou, *Organometallics* **2008**, *27*, 497-499.
- [254] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 331-333.
- [255] S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4261-4264.
- [256] F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, *20*, 4616-4622.
- [257] F. Feil, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3401-3408.
- [258] A. Steffens, H. Schumann, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 203-208.
- [259] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3863-3868.
- [260] Z. Zhong, S. Schneiderbauer, P. J. Dijkstra, M. Westerhausen, J. Feijen, *Polym. Bull.* **2003**, *51*, 175-182.
- [261] Y. Sarazin, R. H. Howard, D. L. Hughes, S. M. Humprey, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2006**, 340-350.
- [262] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, S. Dechert, A. A. Fagin, H. Schumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3268-3270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3176-3178.
- [263] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11749-11750.
- [264] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 369-371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 359-361.
- [265] F. Nief, D. Turcitu, L. Richard, *Chem. Commun.* **2002**, 1646-1647.
- [266] P. B. Hichcock, M. F. Lappert, L. Maron, A. V. Protchenko, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1-5.
- [267] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3725-3727.
- [268] T. D. Tilley, A. Zalkin, R. A. Andersen, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 551-554.
- [269] J. M. Boncella, *Dissertation University of California Berkeley* **1982**.
- [270] W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 575-579.
- [271] G. B. Deacon, A. Gitlits, P. W. Roesky, M. R. Bürgstein, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 127-138.

- [272] J. Takats, X. W. Zhang, V. W. Day, T. A. Eberspacher, *Organometallics* **1993**, *12*, 4286-4288.
- [273] L. Hasinoff, J. Takats, X. W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8833-8834.
- [274] G. H. Maunder, A. Sella, D. A. Tocher, *Chem. Commun.* **1994**, 2689-2690.
- [275] S.-O. Hauber, M. Niemeyer, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 8644-8646.
- [276] K.-Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1610-1616.
- [277] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, B. M. Gatehouse, P. A. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 795-806.
- [278] D. Heitmann, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2007**, 187-189.
- [279] M. L. Cole, P. C. Junk, *Chem. Commun.* **2005**, 2695-2697.
- [280] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2003**, 4570-4571.
- [281] S. Harder, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2714-2718.
- [282] R. K. Minhas, Y. Ma, J.-I. Song, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1866-1873.
- [283] P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 198-204.
- [284] G. B. Deacon, G. D. Fallona, C. M. Forsyth, H. Schumann, R. Weimann, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 409-415.
- [285] L. Zhou, J. Wang, Y. Zhang, Y. Yao, Q. Shen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5763-5772.
- [286] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, N. M. Scott, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 439-446.
- [287] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, N. M. Scott, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2501-2506.
- [288] G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 92-68.
- [289] W. J. Evans, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 2-11.
- [290] W. J. Evans, D. S. Lee, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 454-455.
- [291] W. J. Evans, D. S. Lee, D. B. Rego, J. M. Perotti, S. A. Kozimor, E. K. Moore, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14574-14582.
- [292] T. Jiang, Q. Shen, Y. Lin, S. Jin, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 121-124.
- [293] E. Sheng, S. Wang, G.; Yang, S. Zhou, L. Cheng, K. Zhang, Z. Huang, Zixiang, *Organometallics* **2003**, *22*, 684-692.
- [294] S. Wang, S. Zhou, E. Sheng, M. Xie, K. Zhang, L. Cheng, Y. Feng, L. Mao, Z. Huang, *Organometallics* **2003**, *22*, 3546-3552.

- [295] K. Zhang, W. Zhang, S. Wang, E. Sheng, G. Yang, M. Xie, S. Zhou, Y. Feng, L. Mao, Z. Huang, *Dalton Transactions* **2004**, 1029-1037.
- [296] E. Sheng, S. Zhou, S. Wang, G. Yang, Y. Wu, Y. Feng, L. Mao, Z. Huang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2923-2932.
- [297] S. Wang, Y. Feng, L. Mao, E. Sheng, G. Yang, M. Xie, S. Wang, Y. Wei, Z. Huang, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1265-1274.
- [298] S. Wang, S. Wang, S. Zhou, G. Yang, W. Luo, N. Hu,, Z. Zhou, H.-B. Song, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2099-2106.
- [299] Y. Yao, Y. Zhang, Z. Zhang, Q. Shen, K. Yu, *Organometallics* **2003**, 22, 2876-2882.
- [300] Y. Yao, Z. Zhang, H. Peng, Y. Zhang, Q. Shen, J. Lin, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2175-2183.
- [301] Y. Luo, Y. Yao, W. Li, J. Chen, Z. Zhang, Y. Zhang, Q. Shen, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 125-129.
- [302] W. J. Evans, H. Katsumata, *Macromolecules* **1994**, 27, 2330-2332.
- [303] D. Cui, T. Tang, J. Cheng, N. Hu, W. Chen, B. Huang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 650, 84-90.
- [304] J. Cheng, D. Cui, W. Chen, N. Hu, T. Tang, B. Huang, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2646-2653.
- [305] Y. Wu, S. Wang, C. Qian, E. Sheng, M. Xie, G. Yang, Q. Feng, L. Zhang, X. Tang, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4139-4149.
- [306] S. Zhou, S. Wang, E. Sheng, L. Zhang, Z. Yu, X. Xi, G. Chen, W. Luo, Y. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1519-1528.
- [307] M. Deng, Y. Yao, Q. Shen, Y. Zhang, J. Sun, *Dalton Trans.* **2004**, 944-950.
- [308] E. E. Delbridge, D. T. Dugah, C. R. Nelson, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2007**, 143-153.
- [309] H. Zhou, H. Guo, Y. Yao, L. Zhou, H. Sun, H. Sheng, Y. Zhang, Q. Shen, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 958-964.
- [310] M. Nishiura, Z. Hou, T. Koizumi, T. Imamoto, Y. Wakatsuki, *Macromolecules* **1999**, 32, 8245-8251.
- [311] L. Jiang, L. Lou, W. Sun, L. Xu, Z. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 98, 1558-1564.
- [312] X. Xi, L. Jiang, J. Ling, W. Sun, Z. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 175-182.

- [313] M. Wiecko, P. W. Roesky, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 876-881.
- [314] M. Westerhausen, M. Hartmann, N. Makropoulos, B. Wieneke, M. Wieneke, W. Schwarz, D. Stalke, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 117-125.
- [315] M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, H. Görls, D. Walther, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5118-5124.
- [316] B. A. Vaastra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 121-125.
- [317] A. Drozdov, S. Troyanov, *Chem. Commun.* **1993**, 1619.
- [318] K. Howell, L. L. Pytlewski, *J. Less-Common Met.* **1969**, 19, 399-404.
- [319] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 33, 252-265; M. Winter, J. O. Besenhard, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 33, 320-332.
- [320] http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Li-Ion-Zelle_%28CoO2-Carbon%2C_Schema%29.png, 10.02.2008, 12:55 Uhr
- [321] D. J. Sollmann, *Nachrichten aus der Chemie* **2007**, 55, 979-983.
- [322] W. Xu, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4303-4417.
- [323] J.-M. Tarascon, D. Guyomard, *Solid State Ionics* **1994**, 69, 293-305.
- [324] G. H. Newman, R. W. Francis, L. H. Gaines, B. M. Rao, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 2025-2027.
- [325] R. Jasinski, S. Carrol, *J. Electrochem. Soc.* **1970**, 117, 218-219.
- [326] J. S. Foos, J. McVeigh, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 628-630.
- [327] K. M. Abraham, J. L. Goldman, D. L. Natwig, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 2404-2409.
- [328] C. Nanjundiah, J. L. Goldman, L. A. Dominay, V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 2914-2917.
- [329] V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 181-187.
- [330] A. Webber, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 2586-2590.
- [331] K. Takata, M. Morita, Y. Matsuda, K. Matsui, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 126-128.
- [332] M. Ue, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 2577-2581.
- [333] M. Ue, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 3336-3342.
- [334] J.-M. Tarascon, D. Guyomard, *Solid State Ionics* **1994**, 69, 293-305.
- [335] G. J. Methlie, U.S. Patent 3415687, **1968**.

- [336] M. Ue, M. Takeda, M. Takehara, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2684-2688.
- [337] K. M. Abraham, J. L. Goldman, D. L. Natwig, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 2404-2409.
- [338] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr, K. Knoshita, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A42-A44.
- [339] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1379-1394.
- [340] F. Croce, A. D'Aprano, C. Najundiah, V. R. Koch, C. Walker, M. Salomon, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 154-159.
- [341] J. L. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 320-325.
- [342] J. Barthel, M. Wühr, R. Buestrich, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2527-2531.
- [343] J. Barthel, R. Buestrich, E. Carl, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3572-3575.
- [344] J. Barthel, R. Buestrich, H. J. Gores, M. Schmidt, M. Wühr, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3866-3870.
- [345] U. Lischka, U. Wietelmann, M. Wegner, *Patent DE 19 829 030 C1*.
- [346] K. Xu, S. Zhang, T. R. Jow, W. Xu, C. A. Angell, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *4*, A26-A29.
- [347] P. Sartori, N. Ignat'ev, U.S. *Patent* 6 210 830, 2001.
- [348] M. Schmidt, U. Heider, A. Kühner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Power Sources* **2001**, *97/98*, 557-560.
- [349] J. Foropoulos, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3720-3723.
- [350] L. A. Dominey, V. R. Koch, T. Blakley, *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1551-1554.
- [351] L. A. Dominey, U.S. *Patent* 5 273 840, 1993.
- [352] H. Yang, K. Kwon, T. M. Devine, J. W. Evans, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4399-4407.
- [353] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359-367.
- [354] D. Guyomard, J.-M. Tarascon, *J. Power Sources* **1995**, *54*, 92-98.
- [355] P. E. Stallworth, J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, C. D. Scheidler, J. J. Immel, S. G. Greenbaum, A. S. Gozdz, *J. Power Sources* **1999**, *81*, 739-747.
- [356] *SciFinder Scholar*, *Chemical Abstracts Service*, American Chemical Society **2007**.

- [357] H. Sekaebe, M. Matsumoto, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 594-598.
- [358] N. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuba, Y. Aihara, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A695-A700.
- [359] J. Xu, J. Yang, Y. NuLi, J. Wang, Z. Zhang, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 621-626.
- [360] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 658-662.
- [361] T. E. Suto, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, P130-P135.
- [362] H. Sekaebe, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1048-1054.
- [363] K. Tsunashima, M. Sugiya, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008**, *11*, A17-A19.
- [364] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, N. Kihira, M. Watanabe, N. Terada, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10228-10230.
- [365] S. Seki, Y. Ohno, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, A. Usami, Y. Mita, H. Tokuda, M. Watanabe, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, M. Hattori, N. Terada, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A173-A177.
- [366] A. Guerfi, S. Duchesne, Y. Kobayashi, A. Vijh, K. Zaghib, *J. Power Sources* **2008**, *175*, 866-873.
- [367] P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 1800.
- [368] F. H. Hurley, U.S. *Patent* 4 446 331, **1948**; T. P. Wier Jr., F. H. Hurley, U.S. *Patent* 4 446 349, **1948**; T. P. Wier Jr., U.S. *Patent* 4 446 350, **1948**.
- [369] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
- [370] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
- [371] P. Wasserscheid, T. Welton (eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [372] Z. Fei, T. J. Geldbach, D. Zhao, P. J. Dyson, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2122-2130.
- [373] N. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, M. Schmidt, M. Weiden, U. Heider, H. Willner, A. Kucheryna, *Patent* DE 10258671 A1, **2004**.
- [374] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6581-6591.
- [375] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 752-766.
- [376] N.V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky and H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1150-1159.
- [377] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J.-A. Andersen, *Chem. Commun.* **1998**, 2341-2342.

- [378] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168-1178.
- [379] J. G. Huddleston, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, 1765-1766.
- [380] D. Fang, J. Chemg, K. Gong, Q.-R. Shi, X.-L. Shou, Z. L. Liu, *Journal of Fluorine Chemistry* **2008**, *129*, 108-111.
- [381] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Patent* WO 01/77081 A1, **2001**.
- [382] M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, T. Welton, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 758-764.
- [383] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, 831-834.
- [384] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, 156-164.
- [385] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwan, *Thermochim. Acta* **2000**, *357/358*, 97-102.
- [386] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133-2140.
- [387] S. Takahashi, N. Koura, S. Kohara, M.-L. Saboungi, L. A. Curtiss, *Plasmas Ions* **1999**, *2*, 91-105.
- [388] E. J. Easteal, C. A. Angell, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3987-3999.
- [389] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnson, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 1636-1637.
- [390] C. Hardacre, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 346-350.
- [391] M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson, R. G. Freeman, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2298-2304.
- [392] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.* **2001**, 1430-1431.
- [393] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [394] C. Wakai, A. Aleinikova, M. Ott, H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17028-17030.
- [395] J. L. Anderson, J. Ding, T. Welton, D. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14247-14254.

- [396] A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 591-595.
- [397] C. Reichardt, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 147-153; C. Reichardt, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1903-1919.
- [398] R. W. Taft, M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2886-2894.
- [399] C. Reichardt, *Green Chem.* **2005**, *7*, 339-351.
- [400] M. J. Kamlet, J. L. M. Abbout, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877-2887.
- [401] Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 409-416.
- [402] L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2790-2794.
- [403] A. Oehlke, K. Hofmann, S. Spange, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 533-536.
- [404] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275-2287.
- [405] J. Jaquemin, P. Husson, A. A. Padua, V. Majer, *Green Chem.* **2006**, *8*, 172-180.
- [406] R. v. Bülow, H. Gornitzka, T. Kottke, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1996**, 1639-1640.
- [407] T. Frömling, *Diplomarbeit Marburg*, **2007**.
- [408] D. Brouillette, D. E. Irish, N. J. Taylor, G. Perron, M. Odziemkowski, J. E. Desnoyers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 6063-6071.
- [409] R. Hoppenheit, E. Lork, J. Petersen and R. Mews, *Chem. Commun.* **1997**, 1659-1660.
- [410] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Patent* WO 01/77081 A1, **2001**.
- [411] M. Niehues, G. Kehr, G. Erker, B. Wibbeling, R. Fröhlich, O. Blacque, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 192-203.
- [412] T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030.
- [413] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1136-1137.
- [414] H. Quast, M. Ach, M. K. Kindermann, P. Rademacher, M. Schindler, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 503-516.
- [415] R. Köster, D. Simić, M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *739*, 211-219.
- [416] G. Wittig, H. Pommer, *Patent* DE 1 003 730, **1957**.
- [417] M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, T. Welton, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 758-764.
- [418] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-452.

- [419] W. M. Reichert, J. D. Holbrey, R. P. Swatloski, K. E. Gutowski, A. E. Visser, M. Nieuwenhuizen, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Crystal Growth and Design* **2007**, *7*, 1106-1114.
- [420] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 48-76.
- [421] R. Lungwitz, S. Spange, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 392-394.
- [422] J. Jaquemin, P. Husson, A. A. H. Padua, V. Majer, *Green Chem.* **2006**, *8*, 172-180.
- [423] W. L. Jolly, "The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds", Prentice-Hall Inc., Engelwood Cliffs, New York 1970.
- [424] W. L. Armarego, D. D. Perrin, "Purification of laboratory chemicals", Butterworth Heimann 4th edition, 1996.
- [425] Diamond-Ver. 3.11-K. Brandenburg, Crystral Impact GbR, Bonn, **2005**.
- [426] K. J. Brown, M. S. Berry, J. R. Murdoch, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4345-4349.
- [427] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1540-1547.
- [428] W. A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme-Verlag Stuttgart, **1996**.
- [429] C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4968-78.
- [430] R. Koppang, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3067-3071.
- [431] D. Sorokin, Dissertation Philipps-Universität-Marburg 2006.
- [432] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Patent* WO 01/77081 A1, **2001**.
- [433] R. Köster, D. Simić, M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *739*, 211-219.
- [434] WinGX - Ver. 1.70.01, An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- [435] SHELXS-97, A program for automatic Strukturlösung of crystal structures, G. M. Sheldrick, *Universtät Göttingen* **1997**.
- [436] SIR91, A. Altomare, G. Cascarano, G. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343-350.
- [437] SIR97 - A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna **1997**.
- [438] SIR2002 - M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna **2002**.

- [439] SHELXL - Program for Structure Refinement, G. M. Sheldrick, *Universität Göttingen* **1997**.
- [440] PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool, A. L. Spek, *Universität Utrecht* **1998**.
- [441] Diamond - Ver. 3.11 - K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, *Bonn*, **2005**.
- [442] C. Brinkmann, Diplomarbeit Philipps-Universität Marburg **2007**.
- [443] E. Lermantonova, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [444] O. Thomas, Diplomarbeit Philipps-Universität Marburg **2008**.
- [445] W. Schorn, Diplomarbeit Philipps-Universität Marburg **2007**.
- [446] M. Stricker, Diplomarbeit Philipps-Universität Marburg **2007**.
- [447] M. Winkenstette, Diplomarbeit Philipps-Universität Marburg **2006**.
- [448] M. Elfferding, Diplomarbeit Philipps-Universität Marburg **2007**.
- [449] N. Hillesheim, Diplomarbeit Philipps-Universität Marburg **2007**.